

---

I. *Ueber die Constitution der elektrischen Spectra  
der verschiedenen Gase und Dämpfe;  
von Plücker.*

(Siehe diese Annalen Bd. CIII, S. 88 und 151, Bd. CIV, S. 113 und 622,  
Bd. CV, S. 67, Bd. CVII, S. 77.)

174. Je weiter ich, durch die seltene Kunstfertigkeit des Hrn. Geißler unterstützt, in die Untersuchung der schönen und mannichfaltigen elektrischen Spectra der verschiedenen Gase und Dämpfe einging, desto mehr nahm in meinen Augen die physikalische Bedeutung derselben zu. Dadurch wurde ich schliesslich bestimmt in genaue Messungen einzugehen. Zwei Motive machten sich hierbei besonders geltend. Ich hatte einerseits bereits die Ueberzeugung gewonnen, und die gegenwärtige Mittheilung wird dazu die weiteren Belege geben, dass die neuen hellen Linien der Gasspectra auf dunkeln Grunde die Fraunhofer'schen dunkeln Linien des Sonnenspectrums, in allen jenen Anwendungen, welche sowohl den theoretischen dioptrischen Untersuchungen eine früher unerreichbare Genauigkeit gegeben, als auch die technische Optik in ein neues Stadium geführt haben, mit Vortheil ersetzen. Die Beobachtung der neuen Lichtlinien gestattet bei viel gröfserer Leichtigkeit die gleiche Genauigkeit. Wir können ihnen nach Belieben die Feinheit der Fraunhofer'schen Linien so wie auch eine Breite von mehreren Minuten geben, ohne durch die Erbreiterung derselben ihre Intensität zu schwächen. Die Mitte der Ablenkung eines solchen Streifens ist unabhängig von seiner Breite, es ist die Ablenkung der entsprechenden

unendlich schmalen Lichtlinie selbst. Die neuen Lichtlinien treten unter Verhältnissen auf, bei unvollkommen durchsichtigen Prismen zum Beispiel, wo an eine Beobachtung der Fraunhofer'schen Lichtlinien nicht zu denken ist. Eine Gas-Röhre, die im Laufe der Zeit unverändert bleibt und durch welche wir in jedem Augenblicke den Ruhmkorff'schen Apparat entladen können, macht uns unabhängig von der Sonne und giebt uns ein hell leuchtendes Spectrum statt eines blendenden.

Andrerseits wird die Natur des Gases und seine chemische Veränderung durch die Lichtlinien seines Spectrums in charakteristischer Weise angezeigt. Darüber habe ich Andeutungen bereits früher mitgetheilt und ich gedenke später auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Aber um hier vor Fehlschlüssen sich vollkommen sicher zu stellen, ist es unumgänglich nothwendig die Lage der Lichtlinien, die den verschiedenen Gasen eigenthümlich sind, in den Spectra derselben mit größter Genauigkeit zu kennen. Dann ist das Vorhandenseyn eines Gases durch eine seiner Linien mit Bestimmtheit nachgewiesen und sichere Mittel sind uns geboten, mannichfaltige Fragen über die chemische Constitution von Gasen und Dämpfen zu beantworten. In der gegenwärtigen Mittheilung werde ich auf solche Fragen nicht eingehen, sondern mich bloß mit der rein physikalischen Frage beschäftigen.

175. Um ein möglichst reines Spectrum zu erhalten, richtet man nach Fraunhofer das achromatische Fernrohr eines Theodoliten auf einen entfernten engen Spalt des Heliostaten, so daß man von demselben ein deutliches Bild erhält. Stellt man dann vor dem Objectiv des Fernrohrs ein Prisma auf, dessen brechende Kante dem Spalte parallel ist und läßt auf dasselbe durch diesen das directe Licht der Sonne oder das Licht einer hellen Wolke fallen, so tritt, nach gehöriger Drehung des Fernrohrs, im Brennpunkte derselben an die Stelle des früheren Spaltbildes das Spectrum. Bei der Anwendung des Babinet'schen Goniometers ist, statt des entfernten Spaltes, auf dem Rande des

getheilten Kreises, um dessen Mittelpunkt das Fernrohr sich bewegt, ein Spalt befestigt, und hinter demselben eine achromatische Linse so angebracht, daß er im Brennpunkte derselben sich befindet. Die von dem erleuchteten Spalte ausgehenden Strahlen fallen hiernach, nachdem sie durch die Linse gegangen sind, unter sich parallel auf das Prisma und durch dieses abgelenkt auf das Fernrohr auf. Auf diese Weise ist der Spalt für den Beobachter gleichsam unendlich weit gerückt. Das Prisma ist auf einem Tischchen in der Mitte des getheilten Kreises befestigt und kann vermittelst einer Alhidade, unabhängig von dem Fernrohre um diese Mitte gedreht werden.

176. Bei meinen Untersuchungen über Gasspectra bediente ich mich anfänglich eines Fraunhofer'schen Fernrohrs, vor dessen Objectiv das Flintglasprisma, in der günstigsten Stellung für die hellsten Strahlen des Spectrums, befestigt war und ersetzte den entfernten feinen Spalt, durch welchen das Sonnenlicht einfiel, durch eine evacuirte Thermometer-Röhre, durch welche ich die Entladung des Ruhmkorff'schen Apparates leitete, die indem sie in dem engen Kanale der Röhre sich concentrirte, an Helligkeit zunahm. Die spätern Beobachtungen und Messungen, über welche ich in der gegenwärtigen Mittheilung berichten werde, wurden sämmtlich mit einem Babinet'schen Goniometer angestellt. Der getheilte Kreis desselben hatte 22<sup>cm</sup> im Durchmesser; er gab unmittelbar Drittel-Grade und durch Hülfe des Nonius halbe Minuten. Das Fernrohr wurde zunächst auf einen entfernten Gegenstand eingestellt und dann auf den Spalt gerichtet und dieser in dem Rohre, das ihn und nach der Seite des Fernrohrs hin zugleich die achromatische Linse trug, soweit ausgezogen, bis man von demselben ein scharfes Bild erhielt. Der Spalt konnte enger und weiter gemacht werden. Vor demselben wurde die Geißler'sche Röhre mit ihrem engen Theile aufgestellt. Auf die Entfernung beider kommt es wesentlich nicht an. In der Regel betrug dieselbe 12 bis 15<sup>mm</sup>, doch wurde die Röhre, um größere Lichtstärke zu erzielen, dem Spalte zuweilen

auch ganz nahe gebracht. Das Prisma wurde dann auf dem Tischchen in der Mitte, der durch drei Stellschrauben gerichtet werden konnte, befestigt.

177. Wenn wir das Fernrohr auf den mehr oder weniger engen Spalt richten, so geht durch denselben directes Licht, das von der davor befindlichen Lichtquelle ausgeht, ohne sich zu einem Bilde zu vereinigen, dieses Licht füllt gewissermassen denjenigen Raum aus, der das scharfe Bild der durch die Lichtquelle erleuchteten Ränder des Spaltes ist. Darum ist es, bei Anwendung des Babinet'schen Goniometers im Wesentlichen gleichgültig ob die Lichtquelle schmaler oder breiter ist, und wo dieselbe sich befindet, ob nahe dem Spalt oder weiter davon entfernt.

178. Wenn das Prisma zwischen Spalt und Fernrohr gebracht wird und die Lichtquelle nur Strahlen von derselben Brechbarkeit aussendet, so wird das Bild des Spaltes abgelenkt und seine Breite bleibt dieselbe als vor der Ablenkung durch das Prisma. Wenn wir umgekehrt in dem Spectrum einen isolirten Streifen von der Breite des Spaltes beobachten, so schliessen wir daraus rückwärts, dafs die Lichtquelle Strahlen von der bezüglichen absoluten Brechbarkeit aussendet, dafs aber Strahlen deren Brechbarkeit bis zu gewissen Gränzen kleiner oder gröfser ist, nicht vorhanden. Es findet dieses in den Fällen der elektrischen Gasspectra fast überall seine Anwendung, wo auf schwarzem oder mehr oder weniger dunklem Hintergrunde Streifen von der Breite des Spaltes auftreten, die scharf begränzt und oft von blendender Helligkeit sind. Das auffallendste Beispiel hiervon liefert, wie früher schon von mir besprochen worden ist, das Wasserstoffgas. Das elektrische Licht desselben löset sich fast ausschliesslich in Licht von dreifacher Brechbarkeit auf und, dem entsprechend, zerfällt das Spectrum in einen blendend rothen, einen annäherungsweise gleich schönen bläulich grünen und in einen blassen violetten Streifen. (Siehe später).

179. Wenn wir die Breite des Spaltes ändern, so ändert sich in gleichem Verhältnisse die Breite des directen



oder des durch das Prisma abgelenkten Bildes, ohne dafs, in Folge der Erbreitung oder Verengung, die Intensität des Lichtes wechselt. Wenn hierbei die Mitte des Spaltes dieselbe bleibt, so bleibt es auch die Mitte des Bildes. Es ist also kein Grund vorhanden die Weite des Spaltes zu sehr zu vermindern, wodurch das Licht zu sehr geschwächt werden würde. Wenn wir den Abstand der Mitten des directen und der abgelenkten Bilder (der farbigen Streifen im Spectrum) messen, so erhalten wir genau dieselben Ablenkungen, als wenn alle Bilder, bei unendlich engem Spalte, sich auf mathematische Linien reducirt hätten. In Folge vielfältiger Versuche bin ich für die gewöhnlichen Beobachtungen bei einer Spaltbreite von drei Minuten stehen geblieben. Bei der scharfen Begränzung der eben so breiten Streifen im Spectrum machen wir dann in der Bestimmung der Mitten derselben unmerkliche Ablesungsfehler.

180. Nach dem Vorstehenden kann keiner der Streifen in den verschiedenen Gasspectra schmaler erscheinen als das Bild des Spaltes und damit sind auch die Beobachtungen in Uebereinstimmung <sup>1)</sup>. Breitere Streifen werden häufig beobachtet, *aber in den meisten Fällen lösen sich diese, bei Verengung des Spaltes, in Streifen von einfacher Breite auf*, die durch schwarze oder graue Streifen von einander getrennt sind.

Es betrage die Breite des Spalts  $n$ , die Breite des beobachteten Streifens  $m$  Minuten. Wenn alsdann  $m < 2n$  so überlagern sich zwei Streifen von einfacher Breite und die Breite der Ueberlagerung beträgt  $(2n - m)$  Minuten. Diese Ueberlagerung, die im Allgemeinen sehr schwer wahrnehmbar ist, stellt sich in vielen Fällen als eine *hellere Linie* dar, wobei es aber sehr auf die genaue Einstellung des Fernrohrs und die richtige Ajustirung des Auges ankommt

1) Anders verhält es sich wenn wir ohne Anwendung eines Spaltes, das Fernrohr auf eine entfernte Geißler'sche Röhre richten. Wenn hier, wie es öfter der Fall ist, erleuchtete Particel durch die enge Röhre sich bewegen, so sieht man schmale Lichtlinien innerhalb des breiteren Bildes der Röhre und der entsprechenden Streifen des Spectrums.

(das eine solche Linie bei großer Lichtstärke bald hell bald dunkel sieht). Wenn die Breite des Spaltes abnimmt und  $m$  gleich  $2n$  wird, so bilden zwei einfache sich berührende Streifen einen einzigen Streifen von doppelter Breite. Wenn die Breite des Spaltes abzunehmen fortfährt, wonach  $m > 2n$ , so treten zwei Streifen von der einfachen Breite von  $n$  Minuten ganz auseinander, indem sie durch eine dunkle Linie von  $(m - 2n)$  Minuten Breite getrennt werden, während der von der Weite des Spaltes unabhängige Abstand ihrer Mitten  $(m - n)$  Minuten beträgt. Wenn hiernach beispielsweise bei einer Oeffnung des Spaltes von  $3'$  ein heller Streifen des Spectrums  $5'$  breit erscheint, so wäre er als ein System von zwei Streifen einfacher Spalt-Breite anzusehen, deren Mitten  $2'$  von einander abstehen und die sich  $1'$  überlagern. Verengt sich der Spalt auf  $2'$ , so erhält der Streifen die doppelte Breite von  $4'$ . Dieser löset sich, wenn die Breite des Spaltes sich auf  $1'$  reducirt, in zwei Streifen von eben dieser Breite auf, die durch eine gleich breite dunkle Linie getrennt sind. Bei immer abnehmender Breite des Spaltes nähern wir uns der Gränze, wo zwei mathematische Lichtlinien in einem gegenseitigen Abstände von  $2'$  auftreten.

Die merkwürdigsten Beispiele in dieser Beziehung liefert der blau-violette Theil des Spectrums des Stickstoffgases; wir verweisen auf die nachfolgende Messung und Beschreibung dieses Spectrums.

181. Vom theoretischen Gesichtspunkte aus würde auch dem Auftreten von *einfachen hellen Streifen des Spectrums, die mehr als Spaltbreite haben*, nichts entgegenstehen. Solche Streifen würden ihre vollständige Erklärung in der Annahme finden, daß die Lichtquelle Strahlen von annähernd gleicher Intensität aussendet, deren Brechungs-Coëfficienten innerhalb zweier engern Gränzen, denen ein Unterschied in der Ablenkung von  $(m - n)$  Minuten entspricht, continuirlich wachsen, während Strahlen, deren Brechungs-Coëfficienten jene Gränzen überschreiten, auf beiden Seiten fehlen. Die Breite der Streifen dieser Art müßte, wenn der Spalt immer enger

würde, abnehmen und bei unendlich engem Spalte auf  $(m - n)$  Minuten sich reduciren.

182. Der Hintergrund des Spectrums auf welchem die hellen farbigen Streifen aufstehen, ist nur in seltnern Fällen und nur stellenweise absolut schwarz. Er hat zuweilen eine schwach hervortretende, der jedesmaligen Stelle entsprechende Färbung. Oft ist keine bestimmte Farbe zu erkennen und es tritt ein bestimmtes Grau auf, das man sich durch eine fortwährende Intensitäts-Abnahme einer prismatischen Farbe nur unter der Voraussetzung erklären kann, daß der Lichteindruck auch dennoch stattfindet, wenn die Unterscheidung von Farbe für das Auge bereits aufgehört hat. In seltenen Fällen ist der Hintergrund mit der bezüglichen Farbe heller gefärbt (namentlich in dem weniger brechbaren Theile des Spectrums der Kohlensäure und dem schön grünen Theile des Stickstoffgas-Spectrums) und die Färbung schattirt sich dann verschiedenartig, oft von schwarzen Gränzen ausgehend, ab. Auf einem solchen Hintergrunde treten gewöhnlich dunkle Linien auf. Ohne Analogie in den Gasspectra ist der rothe, orangefarbige und gelbe Theil des Spectrums des Stickstoffgases mit seinen gleich weit von einander abstehenden dunkeln Linien (201).

183. Ein Spectrum in welchem jeder hellen Transversal-Linie Licht von absoluter Brechbarkeit und gegebener Intensität entspricht, und jeder dunklen Transversallinie fehlendes Licht von der bezüglichen absoluten Brechbarkeit anzeigt, ist eine ideale Vorstellung, der wir uns in der Beobachtung nur entfernt annähern können. Ein solches normales elektrisches Spectrum für die verschiedenen Gase besteht nach dem Vorstehenden, wenn wir von dem stark zurücktretenden Hintergrund absehen, aus einer bestimmten Anzahl von der Natur des Gases abhängiger und auf die ganze Länge verschieden vertheilter Lichtlinien. Für eine Reihe von Gasen und Dämpfen haben wir in dem Nachstehenden die dieselben charakterisirenden Lichtlinien bestimmt. Keine dieser Linien hat eine nachweisbare Breite.

184. Wenn die Brechbarkeit des Lichts von dem einen

Ende des Spectrums zu dem andern continuirlich zunähme, so würden sich in demselben unendlich viele Bilder von der scheinbaren Breite des Spaltes überlagern, deren jedes einer bestimmten Farbe von absoluter Brechbarkeit entspräche. Beim Durchgange durch ein absorbirendes Medium wird Licht von bestimmter Brechbarkeit ganz oder theilweise ausgelöscht. Wenn alles Licht ausgelöscht würde bis auf Licht von einer dreifachen absoluten Brechbarkeit, so würden, wie in dem Falle des Wasserstoffgases, drei Streifen das ganze Spectrum ausmachen. Aber ein wesentlicher Unterschied bleibt. Wenn nämlich das Licht des leuchtenden Wasserstoffgases sich in ein continuirliches Spectrum auflösen und dann alles Licht von einer anderen als der dreifachen Brechbarkeit absorbiert werden sollte, so würden die drei übrigbleibenden Streifen des Spectrums eine unendlich geringere Intensität haben, als die wirklich beobachteten. Hiernach gewinnen wir die Auffassung, daß das Licht von der bestimmten Brechbarkeit gewissermaßen auf Kosten des fehlenden Lichts seine Intensität erhalten habe.

185. In gewissen Fällen z. B. im Violetten des Stickstoff-Spectrums haben die dunklen und schwarzen Linien, welche die Grenzen heller Räume bilden, ihre vollständige theoretische und experimentale Erklärung gefunden (180). Ich zweifle aber, ob diese Erklärung unmittelbar auf die Entstehung der Fraunhofer'schen Linien angewendet werden kann. Wäre das normale Sonnenspectrum ein im Allgemeinen continuirliches, das nur an gewissen Stellen verhältnißmäßig schmale Unterbrechungen hätte, bestände es aus schwarzen Linien auf hellem Grunde, während die normalen Gasspectra, im Allgemeinen aus hellen Linien auf dunklem Grunde bestehen, so würde das Auftreten einer schwarzen Linie im beobachteten Sonnenspectrum nach der obigen Anschauung für die entsprechende dunkle Linie des Normal-Spectrums eine Breite fordern, welche die Breite des Spaltes überträte und es konnte ein von zwei schwarzen Linien eingefasster heller Streifen in dem beobachteten Spectrum nicht schmaler seyn als der Spalt, dessen sich

überlagernde farbige Bilder, durch das Prisma hindurch, im Fernrohre beobachtet werden. Aber Fraunhofer gab dem Spalte eine Breite von nahe  $12''$ , Hr. Roden Powell von  $72''$  <sup>1)</sup> Oeffnung und bei Anwendung eines stark brechenden Prismas von  $60^\circ$  könnte man ihm eine Oeffnung von drei und mehr Minuten geben und man sähe z. B. doch noch die Auflösung der Fraunhofer'schen Linie *b* in ihre beiden dunkeln Linien, die einen sehr schmalen hellen Streifen einfassen. Es scheint mir daher wenig wahrscheinlich, daß die obige Vorstellung von dem normalen Sonnenspectrum die richtige ist. Wenn Fraunhofer etwa 600 dunkle Linien beobachtete von denen er die stärkeren in seiner meisterhaften Zeichnung des Sonnenspectrums darstellte und diese Zahl später auf einige Tausend anstieg, namentlich bei Verengung des Spaltes und bei Anwendung mehrerer Prismen zur Vermehrung der Dispersion, ist es dann unwahrscheinlich, daß diese Zahl im Normalspectrum auf Millionen ansteigt, daß das Spectrum mit anderen Worten ein discontinuirliches ist? Diese Annahme ist vielleicht nothwendig zur Erklärung der Fraunhofer'schen Linien.

186. In dem Nachstehenden sind die Resultate der Messungen und Beobachtungen einer ersten Reihe von Gas- und Dampf-Spectra zusammengestellt.

Was ist es, was leuchtet, wenn durch den engen Kanal einer Geißler'schen Röhre, die in möglichst evacuirtem Zustande Gas oder Dampf enthält, die elektrische Entladung hindurchgeht? Es giebt kein elektrisches Licht ohne ponderabeln Träger der leuchtet; *es giebt daher überhaupt kein elektrisches Licht, im abstracten Sinne des Worts.* In dieser Uebezeugung bin ich durch alle bisherigen Beobachtungen bestärkt worden. Wie wirkt aber hierbei die Elektrizität auf das Gastheilchen? Ich denke bloß Wärme erregend. Die Gastheilchen werden glühend. Die dicke Glasmasse des engeren Theiles der Geißler'schen Röhren erwärmt sich sehr merklich, wenn der Entladungsstrom des Ruhmkorff'schen Apparates durch das Gas in demselben hin-

1) Aus den Angaben in Beer's Optik S. 45 abgeleitet.

durchgeht. Wenn hierbei die Wärme von den zerstreuten Theilchen des Gases, dessen Spannung oft nur durch Bruchtheile eines Millimeters gemessen wird, auf die Masse des Glases sich übertragen und diese merklich erwärmen soll, wie ungemein *stark* muß dann nicht die Erwärmung dieser Theilchen seyn.

#### Wasserstoffgas-Wasserdampf.

187. Vorzugsweise wurden zwei Röhren angewendet, deren Spectra auch bei Bestimmung der Spectra aller übrigen untersuchten Gase und Dämpfe zum Anhaltspunkte dienten. Die erste Röhre war ursprünglich mit Wasser gefüllt, das in der Röhre gekocht wurde bis es vollständig in Dampf verwandelt worden war und dieser Dampf in angeblasenen Gasbehältern bei niedriger Temperatur condensirt. Die zweite Röhre wurde mit Wasserstoffgas gefüllt und dann möglichst evacuirt. Die elektrischen Spectra beider Röhren verhielten sich ganz vollkommen gleich. Der Wasserdampf war unzweifelhaft zersetzt, das aus der Zersetzung hervorgegangene Sauerstoffgas hatte sich mit dem Platin der negativen Elektrode verbunden und war als Oxyd zu der inneren Glaswandung übergeführt worden, wo es einen gelben, anfänglich schöne Newton'sche Ringe zeigenden Niederschlag bildete. Nach dem Verschwinden des freien Sauerstoffgases ging reines Platin von der negativen Elektrode zur Glaswandung fortwährend über und diese wurde schwarz und vollkommen undurchsichtig. Hr. Geißler hat, bei der Anfertigung seiner Röhren, die Erfahrung gemacht, daß wenn man im Innern derselben die Platin-Elektrode durch eine Aluminium-Elektrode ersetzt, die meistens sehr störende Schwärzung des Theiles der Glaswandung, der die negative Elektrode umgiebt, nicht stattfindet; es scheint, daß das Aluminium nicht übergeführt wird. Die angewandte Wasserstoffgas-Röhre mit Aluminium-Elektroden ist ganz unverändert geblieben, nachdem durch dieselbe der Strom im Ganzen gewiß länger als vier und zwanzig Stunden hindurchgegangen ist.

Das Licht der elektrischen Entladung durch den engen Theil der Röhre ist ein schönes gesättigtes Roth, in dem weiteren Theile ist es röthlich; die negative Elektrode ist von schön violettem Lichte umgeben. Auf dunkeltem Hintergrunde — der Hintergrund tritt um so mehr zurück, je reiner das Gas ist — treten drei helle Streifen auf. Wir wollen sie durch  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  bezeichnen, und da, wo es sich darum handelt anzuzeigen, daß diese Streifen dem Wasserstoffgase angehören, das chemische Symbol des letztern voransetzen.  $H\alpha$  ist ein blendend rother,  $H\beta$  ein fast ebenso glänzender grünlich blauer Streifen,  $H\gamma$  ist violett und schwächer. Da diese drei Streifen des Spectrums in dem Fernrohre unter demselben Winkel erscheinen als das Bild des Spaltes, so zerfällt das elektrische Wasserstoffgas-Licht in Licht von einer dreifachen absoluten Brechbarkeit.

188. Es wurde zunächst ebenso wie bei der Bestimmung der übrigen Spectra ein Prisma von schwerem Flintglas, dessen brechender Winkel  $59^{\circ} 56'$  betrug, angewendet. Es ergab sich für die Ablenkung  $\varphi$  der Mitten der drei Streifen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ :

$$\varphi\alpha = 57^{\circ} 10',5$$

$$\varphi\beta = 59 \quad 55,5$$

$$\varphi\gamma = 61 \quad 43.$$

Diese Winkelwerthe beziehen sich auf die jedesmalige Minimum-Ablenkung. Wenn wir dann den brechenden Winkel des Prismas durch  $\omega$ , den Einfallswinkel durch  $A$  und den Brechungs Coëfficienten durch  $\mu$  bezeichnen, so ist

$$A = \frac{1}{2}(\varphi + \omega)$$

$$\mu = \frac{\sin \frac{1}{2}(\varphi + \omega)}{\sin \frac{1}{2}\omega}.$$

Für das Licht der drei Streifen im Wasserstoffspectrum erhalten demnach die drei Brechungs-Coëfficienten die folgenden Werthe:

$$\mu\alpha = 1,7080$$

$$\mu\beta = 1,73255$$

$$\mu\gamma = 1,7481.$$

189. Wir können die Stellung des Prismas, die der Minimum-Ablenkung für einen gegebenen Strahl entspricht, leicht finden, wenn wir dasselbe hin- und herbewegen, bis diese Ablenkung erreicht ist. Um hierbei eine sichere Methode zu finden, die uns überhebt, bei jeder einzelnen Beobachtung die Minimum-Stellung des Prismas durch Versuche zu bestimmen, wodurch eine größere Reihe von Beobachtungen etwas Unbequemes und discontinuirliches erhalten würde, sind einige nähere Erörterungen nothwendig. Wir können einen doppelten Weg einschlagen; wir können entweder dem Prisma unverändert seine Stellung lassen und die beobachteten Ablenkungen durch Rechnung auf Minimum-Ablenkungen zurückführen oder bei jeder Beobachtung dem Prisma die richtige Stellung geben. Das letztere Verfahren wird dadurch sehr erleichtert, dafs wir nur für *eine* bestimmte Minimum-Ablenkung die Stellung des Prismas zu kennen brauchen, um diese für jede andere Minimum-Ablenkung unmittelbar bestimmen zu können. Denn der Winkel, um welchen das Prisma von einer solchen Ablenkung zu einer andern gedacht werden mufs, ist halb so grofs als die Differenz der beiden Ablenkungswinkel. Hiernach kommt es also hier nur auf die genaue Bestimmung einer einzigen Minimum-Stellung an.

190. Wir wollen von derjenigen Stellung des Prismas ausgehen, für welche ein Strahl von gegebener Richtung  $\varphi$  eine gegebene Minimum-Ablenkung erfährt. Der Einfallswinkel sey  $A$ . Wir wollen ferner annehmen, dafs ein zweiter Strahl nach derselben Richtung auffalle. Dieser Strahl trete unter dem Brechungswinkel  $B$  in das Prisma ein, falle unter dem Winkel  $B'$  auf die innere Seite der zweiten Fläche auf und trete endlich unter dem Winkel  $A'$  aus dem Prisma wiederum aus. Die beobachtete Ablenkung, die dieser Strahl erleidet sey  $\Phi'$ , die Minimum-Ablenkung, die er nach gehöriger Drehung des Prismas erleiden würde  $\Phi$ , sein Brechungs-Coëfficient  $\mu'$ . Dann ergibt sich



$$\frac{1}{2}(\varphi + \omega) = A \frac{\sin \frac{1}{2}(\Phi + \omega)}{\sin \frac{1}{2}\omega} = \mu'$$

$$\sin B = \frac{1}{\mu'} \cdot \sin A$$

$$B' = \omega - B$$

$$\mu' \sin B' = \sin A'$$

$$A + A' - \omega = A' + \frac{1}{2}(\varphi + \omega) = \Phi'.$$

191. Wenn wir beispielsweise von derjenigen Stellung des Prismas ausgehen, für welche der Strahl  $H\alpha$  die Minimum-Ablenkung erfährt, so finden wir für die Strahlen  $H\beta$  und  $H\gamma$  die Differenz  $\Phi' - \Phi$  bezüglich gleich:

$$3' 5'' \qquad 9' 15''.$$

Wenn wir von der Minimum-Stellung für den Strahl  $H\beta$  ausgehen, so gilt die Rechnung für die Strahlen  $H\alpha$  und  $H\gamma$  die Differenz  $\Phi' - \Phi$  bezüglich gleich

$$2' 45'' \qquad 1' 27''.$$

Wenn wir endlich von der Minimum-Stellung für  $H\gamma$  ausgehen, so wird für die Strahlen  $H\alpha$  und  $H\beta$  die Differenz  $\Phi' - \Phi$  bezüglich gleich

$$7' 10'' \qquad 1' 9''.$$

Um diese Zahlen zu verificiren wurde die folgende Versuchsreihe mit der Wasserstoffgasröhre angestellt. Wenn wir von der Minimum-Stellung für  $H\alpha$  ausgehend, bezüglich zu der Minimum-Stellung für  $H\beta$  und  $H\gamma$  übergehen wollen, so müssen wir die Alhidade, welche unabhängig von dem Fernrohre, die Scheibe mit dem Prisma dreht, bezüglich um die Winkel

$$\frac{1}{2}(\varphi\beta - \varphi\alpha) = 1^\circ 22',5 \qquad \frac{1}{2}(\varphi\gamma - \varphi\alpha) = 2^\circ 16',25$$

fortrücken und zwar in demselben Sinne, wie das Fernrohr, wenn das Fadenkreuz von dem Streifen  $H\alpha$  zu den Streifen  $H\beta$  und  $H\gamma$  geführt wird.

Der Nonius des Fernrohrs, das, vor Aufstellung des Prismas, auf die Mitte des 3' breiten Spaltes gerichtet war, stand auf

$$172^\circ 38',5.$$

Die entsprechenden Winkel, wenn das Fernrohr für die

verschiedenen Minimum-Stellungen auf die drei Streifen gerichtet wurde, waren

Minimum	$H\alpha$	Albidade	$49^{\circ} 59'$
Mitte	$H\alpha$		$115^{\circ} 28'$
"	$H\gamma$		110 46,5
Minimum	$H\gamma$	Albidade	$47^{\circ} 43'$
Mitte	$H\gamma$		$110^{\circ} 55,5$
"	$H\beta$		112 42
"	$H\alpha$		115 21,5
Minimum	$H\alpha$	Albidade	$49^{\circ} 59'$
Mitte	$H\alpha$		$115^{\circ} 28'$
"	$H\beta$		112 40
Minimum	$H\beta$	Albidade	$48^{\circ} 37'$
Mitte	$H\beta$		$112^{\circ} 43'$
"	$H\alpha$		115 25,5
"	$H\gamma$		110 54.

Aus diesen Beobachtungen leiten sich die folgenden Differenzen  $\Phi' - \Phi$

3'	9'
2,5	1,5
6,5	1

die in derselben Aufeinanderfolge als zu Anfang dieser Nummer aufgeführt worden sind. Die Abweichungen liegen ganz oder nahe innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler.

192. Wenn wir als Ausgangspunkt  $H\alpha$  und demnach  $\varphi = 57^{\circ} 10',5$  nehmen und  $\Phi$  nach einander auf Winkel beziehen, die von  $56^{\circ} 10',5$  bis  $63^{\circ} 10',5$  durch alle einzelnen Grade hindurch wachsen, so finden wir

$\Phi - \varphi$	$\Phi' - \Phi$
$-1^{\circ}$	$18''$
1	22
2	1' 37
3	3 48
4	7 1
5	11 31
6	17 39

Wir machen also, in Gemäßheit der vorstehenden Zahlen, bei der Bestimmung der Minimum-Ablenkung von  $H\alpha$  einen Fehler von nur  $\frac{1}{4}$  Minute, wenn wir in der entsprechenden Stellung des Prismas einen Fehler an einem ganzen Grade machen. Ebenso groß ist der Fehler, den wir begehen, wenn wir, bei unveränderter Stellung des Prismas, die beobachtete Ablenkung eines Strahles auch dann noch für die Minimum-Ablenkung desselben nehmen, wenn der beobachtete Ablenkungswinkel um einen Grad größer oder kleiner als  $\varphi\alpha$  ist. Dieser Fehler beträgt nur einige Sekunden und liegt also ganz innerhalb der Fehlergrößen unserer Beobachtungen, wenn wir von dem Strahle  $H\alpha$  zu Strahlen übergehen, die nur einen halben Grad mehr oder weniger abgelenkt werden. Bei größerer Zu- und Abnahme der Ablenkung nimmt aber die Correction der beobachteten Ablenkung, wenn sie auf das Minimum reducirt werden soll, rasch zu.

193. Ausser der Größe der zu machenden Correction, wenn wir, unter Beibehaltung der Minimum-Stellung des Prismas für den Strahl  $H\alpha$  die Ablenkung der brechbarsten Strahlen des Spectrums bestimmen wollen, kommt noch ein zweiter größerer Uebelstand hinzu. Ein Fehler von  $\frac{1}{2}$  Grad etwa in der Minimum-Stellung des Prismas für  $H\alpha$ , der in der Bestimmung der Ablenkung dieses Strahles sich nicht bemerkbar macht, wird bedeutend für Strahlen von namhaft größerer Brechbarkeit. Für die brechbarsten Strahlen des Spectrums, die etwa  $6^\circ$  stärker abgelenkt werden, beträgt der Beobachtungsfehler mehrere Minuten, indem wir dann nämlich, statt der Correction für  $6^\circ$  eine Correction von  $5\frac{1}{2}^\circ$  oder  $6\frac{1}{2}^\circ$  anbringen, ergibt sich für die Minimum-Ablenkung etwa 3 Minuten zu viel oder 4 Minuten zu wenig, was 5 bis 6 Einheiten in der vierten Decimale des Brechungscoefficienten ausmacht. Mit dem bezeichneten Uebelstande ist aber zugleich das Mittel geboten, ihn zu heben und die Minimum-Stellung eines gegebenen Strahles mit Genauigkeit zu erhalten.

Wir wissen zum Beispiel, daß die Minimum-Ablenkung

der Strahlen  $H\alpha$  und  $H\gamma$  bezüglich  $57^\circ 10',5$  und  $61^\circ 43'$  beträgt und in der directen Bestimmung dieser Winkel machen wir keinen Fehler von einer halben Minute. Handelt es sich um die Minimum-Stellung des Prismas für  $H\alpha$ , so bestimmen wir diese nicht direct durch eine Drehung des Prisma, wobei wir einen bedeutenden Fehler machen können, sondern wir stellen das Fernrohr auf die Ablenkung von  $61^\circ 52' 15''$ , welches genau bis  $\frac{1}{2}$  Minute, die berechnete Ablenkung für den Strahl  $H\gamma$  ist, wenn vorausgesetzt wird, daß das Prisma die Minimum-Stellung für  $H\alpha$  habe. Um also dem Prisma diese Stellung zu geben, brauchen wir dasselbe nur so lange zu drehen, bis das Fadenkreuz des Fernrohrs mit der Mitte des Streifens  $H\gamma$  zusammenfällt.

194. Einfacher noch ist das folgende Verfahren, das nur die Beobachtung eines einzigen Strahles voraussetzt. Ich will dasselbe an einem Beispiele durchführen und wähle dabei die Beobachtung des Strahles  $H\alpha$ .

Wenn wir von einem Strahle, dessen Minimum-Ablenkung  $\varphi 50^\circ 10',5$ , also  $7^\circ$  kleiner als  $\varphi(\alpha)$  ist <sup>1)</sup> und von der entsprechenden Stellung des Prismas ausgehen, so giebt die Rechnung für die uncorrigirte Ablenkung von  $H\alpha$

$$\psi' = 57^\circ 30' 46''.$$

Nachdem das Fernrohr auf diese Ablenkung eingestellt ist, drehen wir das Prisma (von seiner angenäherten Minimum-Stellung für  $H\alpha$  aus im Sinne der Abnahme der Winkel  $\varphi$ ) so lange bis das Fadenkreuz des Fernrohrs die Mitte des rothen Wasserstoffgas-Streifens deckt. Denn ist die Minimum-Stellung des Prismas für den Strahl, dessen Minimum-Ablenkung  $50^\circ 10',5$  beträgt, genau erreicht und wir brauchen nur, im Sinne der Zunahme der Winkel  $\varphi$ , das Prisma um die Hälfte des Winkels von  $7^\circ$ , also um  $3\frac{1}{2}^\circ$  zu drehen, um die Minimum-Stellung des Prismas für  $H\alpha$  mit derselben Genauigkeit zu erhalten.

1) Es ist hierbei gleichgültig, daß dieser Strahl in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Statt von einem Strahle geringerer Brechbarkeit hätten wir auch von einem Strahle größerer Brechbarkeit zu dem Strahle  $H\alpha$  übergehen können.

In der nachstehend mitgetheilten Bestimmung der elektrischen Spectra verschiedener Gase und Dämpfe sind wir überall von der so bestimmten Minimum-Stellung des Prismas für den Strahl  $H\alpha$  ausgegangen. Wir haben diese Stellung beibehalten bis  $\varphi = 57^\circ 40'$ , dann die Alhidade des Prismas  $30'$  weiter gedreht und in dieser Stellung (die der Minimum-Stellung für  $\varphi = 58^\circ 10'$  entspricht) gelassen, bis der Winkel  $\varphi 58^\circ 40'$  erreicht und in ähnlicher Weise, wenn  $\varphi 59^\circ 40'$ ,  $60^\circ 40'$  und so fort bis zum Ende des Spectrums erreicht, die Alhidade jedesmal um  $30'$  weiter geschoben. Die Stellungen des Prismas weichen hierbei höchstens  $30'$  von der jedesmaligen Minimum-Stellung ab und demnach beträgt die Correction um die beobachteten Ablenkungen auf ihr Minimum zurückzuführen nur einige Sekunden, was nur auf die 5te Decimale des Brechungs-Coëfficienten Einfluss hat.

195. Wenn in besonderen Fällen es wünschenswerth erscheint die Stellung des Prismas während einer Reihe von Beobachtungen beizubehalten, so wählen wir für diese Stellung die Minimum-Stellung für die Mitte des grünlich-blauen Wasserstoffstreifens, welche mit der Fraunhofer'schen Linie  $F$  genau zusammenfällt. Die größten Unterschiede in der Ablenkung betragen alsdann etwa  $3^\circ$ . Die Rechnung ergibt die nachstehenden Correctionen:

$\varphi - \varphi \beta$	$\varphi' - \varphi$
— $3^\circ$	3' 14"
— 2	1 29
— 1	23
+ 1	25
+ 2	1 43
+ 3	4 4
+ 4	7 35

und hieraus mit hinlänglicher Genauigkeit durch Hülfe einer graphischen Darstellung:

$\psi' - \psi$	$\psi - \varphi\beta$		
0,5	+ 1°	4' oder	— 1° 12'
1	+ 1	30 "	— 1 39
1,5	+ 1	51 "	— 2 1
2	+ 2	8 "	— 2 20
2,5	+ 2	23 "	— 2 38
3	+ 2	36 "	— 2 54
3,5	+ 2	48 "	— 3 7
4	+ 2	59	—

Innerhalb der obigen Gränzen können wir die Correctionen  $\psi' - \psi$  unmittelbar von dem beobachteten Winkel  $\psi'$  abziehen, um die Minimum-Ablenkung  $\psi$  zu erhalten.

196. Die Uebereinstimmung in der Ablenkung der Mitten der drei hellen Wasserstoffstreifen  $\alpha, \beta, \gamma$  und den drei dunklen Fraunhofer'schen Linien  $C, F, G$  liefs eine genauere Vergleichung beider wünschenswerth erscheinen. Zu diesem Ende wurde in der dunklen Stube das Babinet'sche Goniometer 9 Meter vom Fensterladen, in welchem der Heliostat angebracht war, aufgestellt. Durch den beliebig zu erweiternden verticalen Spalt des Heliostaten konnte das Sonnenlicht nach horizontaler Richtung auf den Spalt des Instruments, der ebenfalls vertical und 3' breit war, geleitet werden. Vor diesem letztern wurde zunächst die Wasserstoffröhre aufgestellt und die Mitte des Fadenkreuzes auf die Mitte des rothen Streifen für das Minimum der Ablenkung gerichtet; der Ablenkungswinkel war der früher gefundene. Hierauf wurde die Röhre seitwärts geschoben und der Spalt durch das directe Sonnenlicht beleuchtet, wonach das Fernrohr nur um 2' im Sinne einer geringern Ablenkung gedreht zu werden brauchte um die Mitte des Fadenkreuzes mit der Fraunhofer'schen Linie  $C$  zur Deckung zu bringen. Bei analogem Verfahren stellte sich heraus, dafs die Fraunhofer'sche Linie  $F$  genau mit der Mitte des grünlich blauen Streifen  $H\beta$  zusammenfällt und endlich, dafs die Abweichung der Fraunhofer'schen Linie  $G$  von der Mitte des violetten Streifens  $H\gamma$  12,5 im Sinne einer stärkern Brechung betrug. Er ist demnach für

$C$	$57^{\circ} 8,5$	$1,7077$
$F$	$59 55,5$	$1,73255$
$G$	$61 55,5$	$1,7498$

197. Um Resultate zu erhalten, die nicht nur von dem Winkel des jedesmaligen Prismas, sondern auch von der Substanz desselben unabhängig und demnach unmittelbar mit den Messungen anderer Beobachter vergleichbar sind, müssen wir zu den Wellenlängen in der Luft, die den verschiedenen Lichtlinien der Spectra entsprechen, zurückgehen. In der folgenden Tabelle sind für die Winkel kleinster Ablenkung zwischen  $57^{\circ}$  und  $63^{\circ} 20'$  von 10 zu 10 Minuten die nach 188 berechneten Brechungs-Coëfficienten nebst ihren Differenzen für Minuten, so wie die entsprechenden Wellenlängen nebst Differenzen zusammengestellt.

$\varphi$	$\mu$	für $\frac{\Delta\mu}{\Delta\varphi} = 1'$	$\lambda$	für $\frac{-\Delta\lambda}{\Delta\varphi} = 1'$
$57^{\circ} 0'$	1,70639	15,2	671,4	1,73
10	1,70791	15,2	654,1	1,60
20	1,70943	15,1	638,1	1,48
30	1,71094	15,1	623,3	1,38
40	1,71245	15,1	609,5	1,30
50	1,71396	15,0	596,5	1,20
58 0	1,71546	15,0	584,5	1,14
10	1,71696	15,0	573,1	1,07
20	1,71846	14,9	562,4	1,01
30	1,71995	14,9	552,3	0,96
40	1,72144	14,8	542,7	0,90
50	1,72292	14,8	533,7	0,86
59 0	1,72440	14,8	525,1	0,82
10	1,72588	14,7	516,9	0,78
20	1,72735	14,7	509,1	0,74
30	1,72882	14,7	501,7	0,71
40	1,73029	14,6	494,6	0,67
50	1,73175	14,6	487,9	0,61
60 0	1,73321	14,6	481,8	0,55
10	1,73467	14,5	476,3	0,52
20	1,73612	14,5	471,1	0,50
30	1,73757		466,1	

$\varphi$	$\mu$	$\frac{d\mu}{d\varphi} = 1'$	$\lambda$	$-\frac{d\lambda}{d\varphi} = 1'$
60° 30'	1,73757	14,5	466,1	0,49
40	1,73902	14,4	461,2	0,47
50	1,74046	14,4	456,5	0,46
61 0	1,74190	14,3	451,9	0,44
10	1,74333	14,3	447,5	0,42
20	1,74476	14,3	443,3	0,41
30	1,74619	14,2	439,2	0,41
40	1,74761	14,2	435,1	0,40
50	1,74903	14,1	431,1	0,38
62 0	1,75044	14,1	427,3	0,36
10	1,75185	14,1	423,7	0,36
20	1,75326	14,0	420,1	0,34
30	1,75466	14,0	416,7	0,34
40	1,75606	14,0	413,3	0,33
50	1,75746	13,9	410,0	0,32
63 0	1,75885	13,9	406,8	0,31
10	1,76024	13,9	403,7	0,31
20	1,76163		400,6	

198. Um die Wellenlängen zu berechnen, bedienen wir uns der Cauchy'schen Annäherungsformel zwischen Brechungs-Coëfficient  $\mu$  und Wellenlänge  $\lambda$ :

$$\mu = a + \frac{b}{\lambda^2}$$

zunächst für den minder brechbaren Theil des Spectrums. Fraunhofer hat für die seinen Linien entsprechenden Wellenlängen, ausgedrückt in Hundert-Milliontel des pariser Zolles die folgenden Zahlen gegeben:

$\lambda B$	$\lambda C$	$\lambda D$	$\lambda E$	$\lambda F$	$\lambda G$	$\lambda H$
2541	2425	2175	1943	1789	1585	1451

die, wenn wir Milliontel des Millimeters als Einheit nehmen, in die folgenden übergehen:

687,8	656,4	588,8	526,0	484,3	429,1	392,8
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

wobei die Beobachtungsfehler auf die Decimalstelle Einfluss haben.

Stellen wir mit den vorstehenden Werthen von  $\lambda C$  und  $\lambda F$  die in der 196. Nummer bestimmten Werthe von  $\mu C$



und  $\mu F$  zusammen, so ergeben sich für die Constanten der obigen Annäherungsformel

$$a = 1,678025$$

$$\log b = 4,1067876$$

Mit Hülfe dieser Werthe sind die Wellenlängen, die Ablenkungen bis zu  $60^\circ$  entsprechen, berechnet worden.

Zur Controle der Anwendbarkeit der Cauchy'schen Annäherungs-Formel innerhalb der obigen Gränzen wurden die Winkel der kleinsten Ablenkung für die Fraunhofer'schen Linien  $D$  und  $E$  gemessen. Es ergab sich

$$\varphi D = 57^\circ 55',5 \quad \varphi E = 59^\circ 0.$$

Die erste dieser Linien stimmt genau, was Fraunhofer schon bemerkt hat, mit der Mitte des gelben Natronstreifen (siehe 204), der sich in dem dunkeln Theile einer Kerzenflamme wiederfindet, und dessen Licht das Licht der Flamme des, Kochsalz aufgelöst enthaltenden, Alkohols ist. Nehmen wir andererseits die Winkel, welche nach der vorstehenden Tabelle den Fraunhofer'schen Wellenlängen  $\lambda D$  und  $\lambda E$  entsprechen, so erhalten wir

$$\varphi D = 57^\circ 56',4 \quad \varphi E = 58^\circ 59'$$

Werthe, die mit den beobachteten bis auf eine Minute übereinstimmen, was in der vierten Decimalstelle des Brechungscoëfficienten  $1\frac{1}{2}$  Einheiten ausmacht.

Für die stärker brechbaren Strahlen wurden die beiden Constanten der Cauchy'schen Annäherungsformel durch die oben bestimmten Coëfficienten für die Fraunhofer'schen Linien  $F$  und  $G$  und die entsprechenden Wellenlängen berechnet, wonach

$$a = 1,669558$$

$$\log b = 4,1695160$$

sich ergab, und die Formel alsdann zur Berechnung der Wellenlängen für Ablenkungen von  $60^\circ$  bis  $63^\circ 20'$  angewendet. Wir erhalten auf diese Weise, für unsere Zwecke die hinlänglich angenäherten Werthe, wie sie in der vorstehenden Tafel zusammengestellt sind. Diese Tafel giebt für das Licht des Wasserstoffgases

	$\lambda$
$H\alpha$	653,3
$H\beta$	484,3
$H\gamma$	433,9

199. Ich habe oben schon bemerkt, daß der dunkle Hintergrund, auf welchem die drei hellen Streifen des Wasserstoff-Spectrums stehen, um so mehr zurücktritt, je reiner das Gas ist. An den vielen von mir untersuchten Wasserstoffröhren zeigen sich, wenn auch noch so schwach hervortretend, in dem Raume zwischen  $H\alpha$  und  $H\beta$  feine dunkle Streifen. Von diesen Streifen wurde die Stelle eines der stärkeren durch das Goniometer beobachtet und mit dem Streifen No. 13 des Stickstoffgas-Spectrums übereinstimmend gefunden. Ein verwaschener, breiterer, schwach gelber Streifen tritt am meisten hervor und zeigte, unter günstigen Umständen, in seiner Mitte eine dunkle Linie. Diese Linie stimmt, was die Messung zeigte mit dem dunkeln Streifen No. 16, zu dessen beiden Seiten in dem genannten Spectrum sich helles Gelb befindet. Bis jetzt halte ich mich daher für berechtigt, die beobachtete Färbung des Hintergrundes des Wasserstoffgas-Spectrums lediglich den letzten Spuren der zurückgebliebenen Luft zuzuschreiben.

#### Sauerstoffgas.

200. Die Darstellung von Sauerstoffgasröhren bot anfänglich grofse Schwierigkeit dar; aus den meisten Röhren verschwand das freie Gas, bevor das Spectrum bestimmt werden konnte. Nur in einer Röhre mit Aluminium-Elektroden hielt sich das Gas, das aus Quecksilberoxyd dargestellt worden war, bisher unverändert. Nur traten mit den Sauerstoffgas-Streifen gleichzeitig die drei Wasserstoffgas-Streifen auf, offenbar von Wasser herrührend, das in der Röhre geblieben war. Von diesen Streifen, denen genau die früher bestimmten Ablenkungen entsprachen, wollen wir in dem Folgenden einstweilen als fremden Streifen ganz absehen. Außer denselben traten in dem Spectrum mehrere Streifen von einfacher Breite auf, von denen wir

die vier am stärksten hervortretenden durch  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $\delta$ , wenn es zur Unterscheidung erforderlich ist, mit Voraussetzung des chemischen Symbols des Sauerstoffgases, bezeichnen wollen. Am hellsten sind  $O\alpha$  und  $O\delta$ .

Stellung d. Fernrohrs.

1. Dunkler rother Streifen an  $H\alpha$  nach der violetten Seite hin sich anlehnend
2. Mitte des schön rothen Streifens  $O\alpha$  115° 2,5
3. } Mitten zweier schwachen grünlich gel- { 114° 15
4. } ben Streifen . . . . . { 114 0
5. Mitte des grünen Streifens  $O\beta$  . . . 113 47,5
6. " " " "  $O\gamma$  . . . 113 30,5
7. } Mitten blauer Streifen . . . . . { 112 10
8. } { 111 55
9. Mitte des schön violetten Streifens  $O\delta$  111 2,5.

Der Streifen  $O\alpha$  ist nach der rothen Gränze hin durch einen breiten, nach der violetten Gränze durch einen schmalen schwarzen Raum begränzt. Für die vier Hauptstreifen ergibt sich

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
$O\alpha$	57° 36'	1,7118	615,0
$O\beta$	58 51	1,7231	532,8
$O\gamma$	59 8	1,7256	518,5
$O\delta$	61 36	1,7470	436,7.

Das Licht in dem weitem Theile der Röhre war, wie immer beim Sauerstoff, sehr schwach; in der engern Röhre war es intensiv, seine Färbung aber durch das beigemengte Wasserstoffgas gestört. Das Licht um die negative Elektrode war sehr schön violett.

#### Stickstoffgas.

201. Das Licht in dem engern Theile der Röhre ist röthlich violett, in dem weitem Theile ebenfalls, nur viel schwächer. Das Licht der negativen Elektrode ist schön violett. Zur Bestimmung des Spectrums wurde eine alte Röhre angewandt, die vielfach seit sechs Monaten gebraucht

worden war und deren Licht sich durchaus nicht änderte. Das Spectrum ist eines der farbenreichsten und zugleich der ausgedehntesten, indem es etwa von der Fraunhofer'schen Linie *B* bis zur Linie *H* sichtbar ist. Es unterscheidet sich von den Spectra der übrigen einfachen Gase durch dunkle Linien in dem weniger brechbaren Theile desselben. 17 solcher Linien befinden sich zwischen der äußersten Gränze des sehr dunkeln Rothens bis zu der Gränze des schönen Gelben in genau gleichen Abständen von einander. Wir wollen diese dunkeln Linien, die wesentlich von denjenigen verschieden sind, welche die gewöhnlichen hellen Streifen der Gasspectra begränzen oder auch in Streifen von einfacher Breite theilen, durch No. 1 bis No. 17 bezeichnen. Das Rothe erstreckt sich bis zum Streifen No. 11, es ist sehr dunkel bis zum Streifen No. 2, so daß es unter ungünstigen Verhältnissen nicht gesehen wird, es ist zwischen No. 2 und No. 3 etwas heller; zwischen No. 3 und No. 9 ist es schön, zwischen No. 9 und No. 11 aber dunkel und bräunlich. Der Uebergang vom Rothen zum Orangefarbigem, der durch No. 11 gegeben ist, ist ein ganz bestimmter. Das Orange ist ein gleichmäßiges bis No. 14. Zwischen diesem Streifen und dem folgenden findet sich eine Uebergangsfarbe zwischen Orange und Gelb. Von No. 15 an ist die Färbung schon eine gelbe. Der Raum bis zur Gränze des Gelben wird durch die Streifen No. 16 und No. 17 in drei gleiche Theile getheilt. Die Mitte des Wasserstoffstreifens  $H\alpha$  fällt nahe mit No. 4 zusammen, die Fraunhofer'sche Linie *D*, oder was dasselbe ist, die Mitte des Natronstreifens, wie ihn der dunkle Theil jeder Kerzenflamme zeigt, fällt zwischen No. 14 und No. 15. Die Gränze des Gelben ist vollkommen scharf, es folgt absolutes Schwarz, das sich ins Grüne abschattirt. Im Grünen sind noch sieben dunkle Linien, die den frühern ähnlich sind, aber nicht gleichen Abstand von einander haben. Sie begränzen verschieden schattirte grüne Räume, während andere solche Gränzen nicht durch dunkle Linien bezeichnet werden. Der 6. Streifen bezeichnet eine schwarzgrüne

Gränze von welcher aus nach beiden Seiten hin das Grüne ins Helle sich abschattirt. Das Grüne ist am hellsten zwischen dem 3. und 4. Streifen und nach dem 7. Nach dem Grünen wird das Spectrum wiederum ein normales, das aus hellen scharf begränzten Streifen auf dunkeln Hintergrunde besteht. Diese Streifen sind aber der gröfsern Zahl nach doppelt oder mehrfach und lösen sich demnach bei immer enger werdender Spalte in Lichtlinien auf, von denen einige in Gruppen nahe zusammenstehen. Man unterscheidet deutlich 11 solcher hellen Streifen oder Gruppen von Streifen, die wir  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ ,  $\vartheta$ ,  $\iota$ ,  $\kappa$  und  $\lambda$  nennen wollen. Von diesen treten  $\vartheta$  und  $\iota$  am hellsten hervor und sind durch einen schwarzen Raum getrennt. Auch zwischen  $\epsilon$  und  $\zeta$  ist der Hintergrund fast schwarz. Im Allgemeinen erscheint derselbe grau, nirgend zeigt er eine entschiedene Färbung. Ueber  $\lambda$  hinaus sind noch zwei schwache violette Streifen deutlich wahrzunehmen.

Die Bestimmung des Spectrums ergab:

		Stellung des Fernrohrs.
Gränze des Rothen . . . . .		115° 46'
N 1.	Dunkler Streifen auf dunkeln Hintergrunde . . . . .	115 41,5
N 2.	Anfang des hellern Rothen . . . . .	115 37
N 3.	im hellen Roth . . . . .	115 32,5
N 4.		115 28
N 5.		115 24
N 6.		115 19,5
N 7.		115 15
N 8.		115 10,5
N 9.	Anfang des Braunrothen . . . . .	115 6,5
N 10.	. . . . .	115 2,5
N 11.	Anfang des Orange . . . . .	114 58
N 12.	Streifen im Orange und Gelben	114 53,5
N 13.		114 49
N 14.		114 44,5
N 15.		114 40
N 16.		114 35,5
N 17.		114 31

	Stellung des Fernrohrs.
Gränze des Gelben . . . . .	114° 26',5
	114 17,5
	114 10,5
Gränzen von Schattirungen im Grünen be-	114 5,5
bezeichnet durch dunkle Streifen	113 58
	113 47,5
	113 42,5
	113 31
	113 27
Gränzen ohne bemerkliche dunkle Streifen	113 15,5
	113 10,5
	113 2

$N\alpha$ Einfacher bläulich grüner Streifen. Mitte	112° 51',5
$N\beta$ Breiterer blauer Streifen. Gränzen	112 36
	112 31
$N\gamma$ Zwei durch eine dunkle Linie getrennte einfache Streifen, Gränzen	112 21
	112 17,5
	112 14,5
$N\delta$ Drei einfache durch zwei dunkle Linien getrennte Streifen	Erste Gränze 112 9,5
	Dunkle Linien 112 6,5
	112 3,5
	Zweite Gränze 112 0,5
$N\epsilon$ Ein einfacher Streifen durch einen schwarzen Streifen von 2' von einem Doppelstreifen, mit einer dunklen Linie in seiner Mitte, getrennt	111 55,5
	111 53
	Gränzen 111 51
	111 48
	111 44
$N\zeta$ Ein einfacher Streifen, durch eine dunkle Linie von einem 5' breiten Streifen getrennt. Ein schwächerer Streifen geht vorher.	Erste Gränze 111 33
	Dunkle Linie 111 30
	Zweite Gränze 111 25

		Stellung des Fernrohrs.	
$N\eta$	Ein einfacher violetter Streifen. Ein schwächerer Streifen folgt	Mitte	111° 14'
$N\vartheta$	Ein dreifacher Streifen mit zwei dunklen Li- nien	Erste Gränze Dunkle Linien Zweite Gränze	111 2 110 58,5 110 55 110 52
$N\iota$	Ein einfacher Streifen durch eine dunkle Linie von einem 5' breiten Streifen getrennt, der seinerseits durch einen 3' breiten dunklen Raum von einem einfachen Streifen getrennt ist.	Erste Gränze Dunkle Linie Zweite Gränze Gränzen	110 40 110 37 110 32 110 29 110 25,5
$Nz$	Ein einfacher Streifen durch eine dunkle Linie von einem breitem ge- trennt	Erste Gränze Dunkle Linie Zweite Gränze	110 17 110 13,5 110 8,5
$N\lambda$	Ein Streifen dessen Gränzen . . . .		110 2 109 57

202. Für die Entfernung je zweier auf einander folgenden dunkeln Streifen im Rothen, Orange und Gelben ergibt sich 4' 24". Es ist für

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
No. 3	57° 6'	1,7073	661,0
No. 11	57 40,5	1,7125	608,9
No. 17	58 7,5	1,7166	576,2

Das Licht des Stickstoffgases enthält viel und schönes Violett und ruft darum starke Fluorescenz hervor, während das reine Licht des Wasserstoffgases diese Eigenschaft in kaum merklichem Grade besitzt. Wenn wir den Spalt, der bei allen gegenwärtigen Bestimmungen 3 Minuten breit war nur wenig breiter nehmen oder das Spectrum aus dem Brennpunkte rücken, so erscheinen die einzelnen Gruppen von Streifen, die wir durch denselben griechischen Buch-

staben bezeichnet haben, als continuirliche Streifen von größerer Breite ohne dunkle Linien. Es ist dieses ein auffallender Beleg für unsere theoretische Auffassung, daß breitere Streifen durch Verengung des Spaltes sich zuletzt in mehrere Streifen von einfacher Spaltbreite auflösen, daß, mit anderen Worten, die entsprechenden Brechungs-Coëfficienten und Wellenlängen discontinuirlich sind. Es ist merkwürdig, daß im vorliegenden Falle der violette Theil des Normal-Spectrums (183) mehrere Gruppen von solchen Lichtlinien enthält, die 3 Minuten von einander abstehen. N $\gamma$  zum Beispiel enthält zwei solche Lichtlinien, für welche

$$\varphi = \begin{cases} 60^\circ 19',5 \\ 60^\circ 22',5 \end{cases}$$

Die Gruppen N $\delta$  und N $\theta$  enthalten drei Lichtlinien für welche bezüglich

$$\varphi = \begin{cases} 60^\circ 30',5 \\ 60^\circ 33',5 \\ 60^\circ 36',5 \end{cases} \quad \text{und} \quad \begin{cases} 61^\circ 0',25 \\ 61^\circ 3',75 \\ 61^\circ 7' \end{cases}$$

Zwei der Lichtlinien in N $\epsilon$  haben einen Abstand von 5'. Einige der gemessenen Streifen haben eine Breite von 5'; der Analogie nach halte ich es für wahrscheinlich, daß bei fernerer Verengung des Spaltes, solche Streifen in zwei einfache sich auflösen, deren Mitten 2' von einander abstehen. Demnach würden in dem Normal-Spectrum, N $\beta$  entsprechend, zwei blaue Lichtlinien von demselben gegenseitigen Abstände auftreten, ebenso N $\iota$  entsprechend, vier schöne violette Lichtlinien in den Abständen von 3', 2' und 6', für welche

$$\varphi = \begin{cases} 62^\circ 0' \\ 62^\circ 3' \\ 62^\circ 5' \\ 62^\circ 11',25 \end{cases}$$

Bei der unendlichen Schwierigkeit die geringen Spuren eines Gases, die in unsern Beobachtungen Träger des elektrischen Stromes sind, frei von jeder fremden Beimischung zu erhalten, läßt kleine Modificationen in der Bestimmung unseres Spectrums, namentlich des grünen und violetten



Theiles desselben, als möglich erscheinen. Hier, wo jede chemische Analyse wegfällt, *finden die Beobachtungen nur durch sich selbst, indem sie vervielfältigt werden, etwaige Correctionen.* Bei einer grossen Auswahl von Röhren habe ich diejenige unsern Messungen zu Grunde gelegt, die ich für die reinste hielt, in dessen Spectrum namentlich keine Spur von Wasser sich nachweisen liess.

#### Quecksilber.

203. Um fremdartige Elektroden im Innern der Röhre ganz zu eliminiren, wurden die Platindrähte nur eben eingeführt und Quecksilber in hinreichender Menge in der Röhre gelassen und so vertheilt, dafs es beide Platinspitzen ganz bedeckte. Zu diesem Ende war die Kugel am obern Ende der Röhre mit ihrer Elektrode umgebogen worden. Der Strom ging demnach von Quecksilber aus und zu Quecksilber über. Die Röhre war durch Kochen des Quecksilbers luftleer gemacht worden. Auch ohne Erwärmung des Quecksilbers traten, wenn die Entladung durch den engern Theil der Röhre hindurchging, die hellern, demselben eigenthümlichen Streifen auf. Aber das Spectrum nahm bedeutend an Helligkeit zu, wenn das Quecksilber in dem untern weitem Theile der Röhre erwärmt wurde, und diefs setzte sich fort bis das Quecksilber hier ins Sieden gerieth, was bei dem geringen Drucke schon bei  $40^{\circ}$  bis  $50^{\circ}$  der Fall war, und sich in der obern Kugel wieder condensirte. In den beiden von Hrn. Geissler construirten Apparaten wiesen die Spectra in den beiden ersten Wasserstoffgas-Streifen  $H\alpha$  und  $H\beta$  Spuren zurückgebliebenen Wassers nach, die in der mit der gröfsern Sorgfalt dargestellten Röhre weniger stark hervortraten. Abgesehen von diesen Streifen, die genau die ihnen angehörige Stelle im Spectrum einnahmen, wurde noch die Lage der folgenden Streifen gemessen, von denen wir die drei stärkern durch  $Hg\alpha$ ,  $Hg\beta$  und  $Hg\gamma$  bezeichnen wollen.

Stellung d. Fernrohrs.

Gränzen eines breitem schwachen Orange-	{	114° 58',5
streifens . . . . .	{	114 49
<i>Hgα</i> Schön gelber Streifen mit einer hel-		
len Linie in seiner Mitte, 5' breit. Helle		
Linie . . . . .		114 32
Mitte eines schwachen einfachen Streifens		114 15,5
<i>Hgβ</i> Einfacher schön grüner Streifen. Mitte		114 2
		113 30
Mitte von vier schwächeren einfachen Strei-	{	112 51
fen . . . . .	{	112 37,5
		111 35
<i>Hgγ</i> Einfacher, schön violetter Streifen.		
Mitte . . . . .		111 0,5
Für die drei stärkern der, das Quecksilber charakteri-		
sirenden, Streifen ergibt sich:		

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
<i>Hgα</i>	{ 58° 5',5	{ 1,7163	{ 578,2
	{ 58 7,5	{ 1,7166	{ 575,9
<i>Hgβ</i>	58 36,5	1,7209	546,1
<i>Hgγ</i>	61 38	1,7473	435,9

## Natrium.

204. Die Röhre bestand, wie gewöhnlich aus einer Kugel und einem weitem Cylinder, in welche Platin-Elektroden eingeschmolzen waren und zwischen welchen eine Thermometer-Röhre die Verbindung bildete. An den weitem Cylinder, nahe der Verbindungsstelle mit der Thermometerröhre, war seitwärts ein Glasbehälter angeschmolzen und in diesem wurde, nachdem das Innere der ganzen Röhre mit Kohlensäure angefüllt worden war, das metallische Natrium hineingebracht. Hiernach wurde so weit wie möglich evacuirt. Die Röhre zeigte als der Strom durchging das Spectrum des reinen Wasserstoffgases; keine Spur von Kohlensäure machte sich in dem Spectrum bemerklich. Offenbar war ein Minimum von Wasserdampf in der Röhre zurückgeblieben, der einerseits das Wasserstoffgas für das

Spectrum lieferte, andererseits Sauerstoffgas abgab, der sich mit einer entsprechend kleinen Menge von Natrium verband, das hinreichend war zur Neutralisirung der Kohlensäure in kohlensaurem Natron. Während das Fernrohr auf die schönen Wasserstoffstreifen gerichtet war, wurde das Natrium in dem seitlichen Gefäße durch eine Alkohol-Lampe erhitzt. Schon bei einer geringen Erwärmung, lange bevor das Natrium schmolz, trat in dem Spectrum ein gelber Streifen auf, der, bei steigender Erwärmung immer mehr an Glanz zunahm. Zuletzt zog sich schön gelbes Licht auch in den innern Raum des seitlichen Glasbehälters, obgleich dieser Raum nicht auf dem directen Wege der Entladung zwischen den beiden Elektroden lag. Das metallische Natrium war geschmolzen und die Dämpfe desselben condensirten sich wieder zu metallischen Kugeln an weniger stark erwärmten Stellen des Gefäßes. Der gelbe Natriumstreifen  $Na\alpha$  fällt mit demjenigen Streifen zusammen, der in Flammen, welche mit Natronsalzen in Berührung kommen, sich zeigt, also mit dem Streifen der gelben monochromatischen Alkoholflamme und demnach auch mit der dunkeln Fraunhofer'schen Linie  $D$ .

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
$Na\alpha$	$57^{\circ} 55',5$	1,7148	588,9

#### Brom.

205. Das Bromspectrum erhielt sich constant, wenigstens zeigte eine Röhre mit Platin-Elektroden, die sechs Monate aufbewahrt worden war, unverändert dasselbe Spectrum. In der Kugel und dem weitem Cylinder an den beiden Enden war das Licht schön violett und bildete, ohne sich ganz durch dieselben zu verbreiten, in beider Mitten einen Faden. Beim Eintritt in den engen Theil der Röhre wurde das Licht schön *grünlich blau*.

Es wurden die Mitten von 19 hellen einfachen Streifen gemessen.

Stellung d. Fernrohrs.

- |  |            |
|--|------------|
| 1. Dunkelrother Streifen . . . . .     | 115° 14',5 |
| 2. Etwas hellerer Streifen . . . . .   | 115 2,5    |
| 3. Schwacher Orange-Streifen . . . . . | 115 37     |

Stellung des Fernrohrs.

4. — 9.	{	Sechs grünliche und grüne Streifen, die, mit Ausnahme des 4. der Reihenfolge nach an Helligkeit zunehmen. Der 6. Br $\alpha$ besonders hell . . . . .	{	114 15
			{	114 5,5
			{	113 58
			{	113 46
			{	113 35
			{	113 28,5
10.		Ein schwacher grüner Streifen . . .		113 13
11.		Ein etwas stärkerer . . . . .		112 52,5
12. — 14.	{	Drei schöne blaue Streifen. Der erste Br $\beta$ weniger schön als der zweite Br $\gamma$ . Der dritte Br $\delta$ und Br $\alpha$ die schönsten des Spectrums . . . . .	{	112 34
			{	112 29
			{	112 14,5
			{	112 10
15.		Ein schwächerer Streifen . . . . .		111 59
16. — 19.	{	Drei schwach violette Streifen .	{	111 28,5
			{	111 0
			{	

Vielleicht lassen sich noch einige der blassen Streifen als nicht dem Brom angehörig eliminiren. Die benannten vier hellsten Streifen sind unzweifelhaft demselben eigenthümlich. Für diese ergibt sich

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
Br $\alpha$	59° 10'	1,7259	516,9
Br $\beta$	60 4,5	1,7339	479,3
Br $\gamma$	60 9,5	1,7346	476,6
Br $\delta$	60 24	1,7367	469,1.

## Chlor.

206. Die Farbe der elektrischen Entladung durch Chlorgas ist in weiten Röhren röthlich violett, in sehr engen schön grün. Hierin scheint die Erklärung der früher mitgetheilten Beobachtung zu liegen, daß durch einen starken Elektromagnet das röthlich gefärbte elektrische Licht einer Geißler'schen Chlor-Röhre die schönste grüne Farbe annimmt: offenbar in Folge einer Concentration des Stromes durch magnetische Anziehung oder Abstofsung. Bei Aluminium-



Für die drei Haupt-Chlorstreifen ergibt sich:

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
$\text{Cl}\alpha, 2$	$58^\circ 37',5$	1,7211	545,1
Mitte $\text{Cl}\beta$	69 4,25	1,7250	521,6
Mitte $\text{Cl}\gamma$	60 4,75	1,7339	479,2.

#### Zinnchlorid.

207. In dem weitem Theile der Röhre war die Färbung des elektrischen Lichts ein saftiges tiefes Blau, das beim Eintritt in den engen Theil derselben plötzlich in das schönste reine Goldgelb sich verwandelte. Die negative Elektrode war von rehfarbigem Lichte umgeben. Als die Röhre mit ihrem weitem Theile auf die einander genäherten Halbanker des grossen Elektromagnets gelegt wurde, zuckten, nach Erregung des Magnetismus, die schönsten goldgelben Blitze, nach der Lage der Röhre bald angezogen, bald abgestoßen, bald seitwärts abgelenkt, durch das ruhige blaue Licht. Dieselbe überraschende Erscheinung giebt jede weitere Geißler'sche Zinnchloridröhre.

Zunächst fanden sich in dem Spectrum die drei hellen Chlorstreifen wieder. Der Streifen  $\text{Cl}\alpha$  war mehr verwaschen. Für die Mitte von  $\text{Cl}\beta$  ergab sich  $113^\circ 34'$ . Der Streifen  $\text{Cl}\gamma$  erschien nur doppelt und der dunkeln Linie in seiner Mitte entsprach  $112^\circ 33',5$ . Von den übrigen Streifen zeichnen sich fünf durch ihre Helligkeit aus; wir bezeichnen dieselben durch  $\text{SnCl}_2 \alpha, \beta, \gamma, \delta$  und  $\epsilon$ .

Stellung d. Fernrohrs.

Mitte des rothen Streifens $\text{SnCl}_2 \alpha$ . . .	$115^\circ 22',5$
Mitte des glänzend gelben Streifens $\text{SnCl}_2 \beta$	114 34
Schön gelber Doppelstreifen $\text{SnCl}_2 \gamma$ mit	{ 114 16 114 11
einer hellern Linie in der Mitte. Gränzen	
Mitte des Streifens $\text{SnCl}_2 \delta$ . . . . .	113 48
„ „ „ $\text{SnCl}_2 \epsilon$ . . . . .	111 39,5.

Nach dem Vorstehenden ist für die Mitten der dem Zinnchlorid eigenthümlichen Hauptstreifen

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
Sn Cl <sub>2</sub> , $\alpha$	57° 16'	1,7088	644,5
$\beta$	58 4,5	1,7151	579,4
$\gamma$	{ 58 24 26	{ 1,7191 1,7194	{ 558,4 556,3
$\delta$	58 50,5	1,7230	533,3
$\varepsilon$	60 59	1,7418	452,4.

Zwei schwächere dem Zinnchlorid anscheinend ebenfalls eigenthümliche Streifen, die früher gemessen worden waren, konnten später nicht mehr beobachtet werden. Der erste derselben war orange entsprechend,  $\varphi = 57^\circ 40'$ ; der zweite war violett und stand etwa 20' von Sn Cl<sub>2</sub> nach der rothen Seite des Spectrums hin.

Die Elektroden der angewandten Röhren waren theils von *Platin*, theils von *Aluminium*, theils von *Zinn*. Der Strom erlosch nach einiger Zeit bei Platin-Elektroden, er hielt sich gut bei Aluminium-Elektroden. Zwei Röhren mit Elektroden, deren in die Röhre hineinragender Theil *Zinn* war, entsprachen der Erwartung, daß das Gas unzer setzt bleiben sollte, nicht. Der ursprünglich in schönster Weise leuchtende Strom ging nach einigen Wochen nicht mehr hindurch und that es erst dann wieder, nachdem das Zinn der Elektroden im Innern durch Erwärmung von Aussen her abgeschmolzen und wieder eine glänzende Oberfläche erhalten hatte. Aber die ursprüngliche Erscheinung trat nicht mehr in ihrer Reinheit auf.

#### Chlor-Sillicium.

208. Die Röhre zeigte in ihrem weitem Theile rehfarbenes Licht, das im engern Theile weißlich wurde. Nur eine der Röhren blieb so lange ziemlich constant, daß das Spectrum genommen werden konnte. In anderen Fällen trat gleich anfänglich eine vollständige Zersetzung ein. Die Messung ergab folgende Winkel.

Stellung des Fernrohrs.

Mitte eines rothen stark hervortretenden

Streifens ( $H\alpha$ ) . . . . . 115° 28'

34\*

Stellung des Fernrohrs.

Mitte eines zweiten, gleich glänzenden . . .	115	15
Mitte eines Orangestreifens . . . . .	114	49,5
Dreifacher Streifen ( $Cl\alpha$ ). Gränzen . . .	{ 114	4
	{ 113	56
Mitte eines breiten Streifens ( $Cl\beta$ ) . . .	113	34,5
Ein grüner 5' breiter Streifen, mit einer hellen Linie in der Mitte, für welche . .	113	12'
Bläulich grüner Streifen ( $H\beta$ ). Mitte . .	112	43
Dreifacher Streifen ( $Cl\gamma$ ). Gränzen . .	{ 112	37,5
	{ 112	30
Mitte eines bläulich violetten Streifens . .	111	37,5
Violetter Streifen ( $H\gamma$ ). Mitte . . . .	110	55,5
Mitten zweier einfachen blaß violetten Streifen . . . . .	{ 110	15
	{ 109	59

Nach Eliminirung der Wasserstoffgas- und Chlorgas-Streifen, bleiben noch, als dem Chlor-Silicium angehörig, übrig ein schöner rother Streifen mit  $H\alpha$  von gleicher Helligkeit, ein etwas schwächerer Orangestreifen, ein gleich heller grüner Doppelstreifen mit einer hellen Linie in der Mitte und wahrscheinlich zwei dunkel violette Streifen. Für die drei ersten Streifen, die wir durch  $SiCl_3\alpha, \beta$  und  $\gamma$  bezeichnen wollen, ergiebt sich

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
$SiCl_3\alpha$	57° 23',5	1,7100	632,9
$\beta$	57 49	1,7138	597,8
$\gamma$	{ 59 25,5	{ 1,7282	{ 505,0
	{ 59 27,5	{ 1,7285	{ 503,6.

209. Vorzugsweise wählte ich zu den Untersuchungen solche Chlorverbindungen aus, die flüssig sind, weil man überhaupt Spuren von Dämpfen flüssiger Substanzen am besten, frei von jeder fremden Beimischung in die Geißler'schen Röhren bringen kann. Vollständig ist es mir bisher nur in dem Falle des Zinnchlorids gelungen, den Einfluß des Metalls in seiner Verbindung mit Chlor zu bestimmen. Vielleicht auch in dem Falle des Silicium-



Chlorids. In dem Spectrum des Titan-Chlorids gab sich gleich beim ersten Durchgehen des Stromes Chlor kund; außerdem tauchten nur schwache Streifen in demselben auf, ein Streifen an der äußersten Gränze des Rothen und zwei Doppeltstreifen zwischen  $\text{Cl}\beta$  und  $\text{Cl}\gamma$ . Nachdem die Röhren etwa einen Monat lang unberührt sich selbst überlassen geblieben waren, zeigten sie das *schönste und reinste* Chlorspectrum; das Licht in ihren weitem Theilen war violett, in ihrem engen Theile schön grün. Auch das Spectrum des Antimonchlorids zeigte nur schwache Streifen neben den Chlorstreifen, die zwar bestimmt werden konnten aber zu schwach waren und zu bald verschwanden, um ein deutliches Bild des Spectrums zu geben. Ebenso verhielt sich eine Röhre von Chlor-Chromoxyd. Der Versuch mit Wismuth-Chlorid unter Anwendung von Wärmemißlang ganz. Hierbei zweifle ich indess nicht an dem schließlichen Erfolge späterer modificirter Versuche.

Eine Chlorwasserstoffsäure-Röhre zeigte anfänglich gleichzeitig Wasserstoff- und Chlorstreifen, war aber nach einigen Monaten in eine reine Wasserstoffröhre verwandelt. Die Elektroden waren von Platin.

Eine Silicium-Brom-Röhre gab das reine Spectrum des Broms

#### Kohlensäure.

210. Das Spectrum der Kohlensäure ändert sich während der Strom hindurchgeht (Die angewandte Röhre hatte Platin-Elektroden). Namentlich erblafst der ursprünglich glänzend rothe Streifen im Anfange des Spectrums, bis er zuletzt, wo das Spectrum sich nicht mehr ändert, fast ganz verschwunden ist. Mit Sauerstoffgas verbunden wird das Platin der Elektrode zu der umgebenden Glaswandung übergeführt, wo es, wie in Sauerstoffgasröhren, als gelber Niederschlag sich ablagert. Später, wenn das Spectrum constant geworden, wird der Niederschlag schwarz, wie es der Niederschlag von metallischem Platin bei nicht verschwindender Dicke immer der Fall ist. Das zuletzt con-

stante Spectrum scheint hiernach dem Kohlenoxydgas anzugehören. Die untersuchte Röhre war eine der ersten von Hrn. Geißler angefertigten, der Ruhmkorff'sche Apparat war oft und während langer Zeit durch sie hindurch entladen worden, die innere Glaswandung um beide Elektroden war bis auf eine Länge von mehreren Centimetern mit einer schwarzen undurchsichtigen Platinschicht bedeckt. Das Licht der Entladung war zuletzt schön grünlich weifs.

Es treten acht Streifen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$  und  $\vartheta$  hervor. Der erste derselben  $\alpha$  ist der erblassende rothe Streifen,  $\beta$  ist ein dreifacher etwas verwaschener Orangestreifen; von den drei Streifen von einfacher Breite ist der erste der hellste, der dritte der dunkelste, sie sind durch dunkle Linien getrennt.  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\epsilon$  sind einfache Streifen, bezüglich grünlich gelb, grün und blau.  $\zeta$  und  $\eta$  sind violette Streifen, die einen absolut schwarzen Raum begränzen.  $\vartheta$  ist ein entfernterer schwach violetter einfacher Streifen. Von sämmtlichen Streifen ist  $\delta$  der hellste, dann kommt  $\gamma$ , dann kommen  $\zeta$  und  $\eta$ . Der Hintergrund zwischen  $\alpha$  und  $\epsilon$  ist ein farbig schattirter. Zwischen  $\alpha$  und  $\beta$ , und zwischen  $\beta$  und  $\gamma$  befinden sich jedesmal zwei, zwischen  $\gamma$  und  $\delta$  und zwischen  $\delta$  und  $\epsilon$  jedesmal drei dunkle Linien (denen des Stickstoffgasspectrums im Grünen ähnlich).

Die Messungen ergaben Folgendes:

	Stellung d. Fernrohrs.
Mitte $\alpha$ . . . . .	115 25'
Dunkle Linie 1 . . . . .	115 16
"    "    2 . . . . .	115 6,5
Gränzen von $\beta$ . . . . .	{ 114 58
	{ 114 48
Dunkle Linie 1 . . . . .	114 37,5
"    "    2 . . . . .	114 29
Mitte $\gamma$ . . . . .	114 16
Dunkle Linie 1 . . . . .	114 8
"    "    2 . . . . .	113 56,5
"    "    3 . . . . .	113 44,5
Mitte $\delta$ . . . . .	113 31

		Stellung d. Fernrohrs.	
Dunkle Linie	1 . . . . .	113	20
"	" 2 . . . . .	113	8
"	" 3 . . . . .	112	54
Mitte $\varepsilon$	. . . . .	112	37,5
" $\zeta$	. . . . .	111	34,5
" $\eta$	. . . . .	111	6
" $\vartheta$	. . . . .	109	51

Für die vier hellern Streifen ergibt sich:

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
$\ddot{C}\gamma^1)$	58° 22,5	1,7188	559,9
$\ddot{C}\delta$	59 7,5	1,7255	519,0
$\ddot{C}\zeta$	61 4	1,7425	450,1
$\ddot{C}\eta$	61 32,5	1,7454	438,2.

#### Anhydre Essigsäure.

211. Die Röhre hatte Platin-Elektroden. Das Licht in dem engeren Theile der Röhre hatte einen Stich ins Rothe.

Wir unterscheiden in dem Spectrum zunächst die drei hellen Wasserstoffstreifen. Es wurde das Fadenkreuz des Fernrohrs auf die Mitte des ersten rothen Streifens  $H\alpha$  eingestellt, es blieb, nachdem die Wasserstoffröhre durch die Essigsäure-Röhre ersetzt worden war, auf der Mitte eines identischen Streifens in dem neuen Spectrum. Ebenso fanden sich genau an derselben Stelle die beiden Streifen  $H\beta$  und  $H\gamma$  wieder.

Außer diesen drei Streifen war noch die Mitte von folgenden sechs hellen Streifen gemessen worden.

1) Ich halte einstweilen das Symbol  $\ddot{C}$  bei, obwohl es wahrscheinlich durch  $\dot{C}$  zu ersetzen ist.

Stellung d. Fernrohrs.

Blasser Orangestreifen . . . . .	114° 55',5
Grünlich gelber Streifen . . . . .	114 15,5
Grüner Streifen . . . . .	113 30,5
Doppelter blauer Streifen (dunkle Linie) .	111 31,5
Einfacher violetter Streifen . . . . .	110 34,5
Doppelter violetter Streifen (dunkle Linie)	110 16

Die vier ersten dieser sechs Streifen entsprechen offenbar den vier Kohlensäure- (Kohlenoxyd-) Streifen  $\ddot{C}\beta$ ,  $\ddot{C}\gamma$ ,  $\ddot{C}\delta$  und  $\ddot{C}\zeta$ . Der erste dieser Kohlensäure-Streifen besteht aus drei einfachen, von welchen der erste bedeutend heller ist als die beiden übrigen. Dieser hellere einfache Streifen wurde in dem Essigsäure-Spectrum allein beobachtet, wo er nach der violetten Seite hin nicht scharf begränzt erschien. Die beiden folgenden einfachen Streifen stimmen bis auf die Fehlergränze einer halben Minute. Der zweite einfache Streifen des blauen Doppelstreifens der Essigsäure stimmt bis auf eine Minute mit dem einfachen Kohlensäure-Streifen  $\ddot{C}\zeta$ . (Bei nicht scharfer Begränzung und gröfserer Lichtschwäche ist ein solcher Beobachtungsfehler leicht möglich) Der Ursprung der beiden letzten schwachen violetten Streifen läfst sich einstweilen noch nicht nachweisen; so wie andererseits in dem Essigsäure-Spectrum die beiden letzten violetten Kohlensäure-Streifen  $\ddot{C}\eta$  und  $\ddot{C}\vartheta$  nicht beobachtet worden sind. Dem Streifen  $\ddot{C}\epsilon$  entsprechend wurde in dem Spectrum der Essigsäure eine helle Stelle beobachtet, die sich aber nicht als einen begränzten Streifen darstellte.

#### Alkohol. Schwefeläther.

212. Die Spectra der Dämpfe des Alkohols und des Schwefeläthers wurden unmittelbar nach einander bestimmt. Die Vergleichung der beiden Beobachtungs-Reihen ergab für die Mitten der verschiedenen Streifen Ablenkungen, die entweder vollkommen übereinstimmten oder nur eine halbe Minute von einander abweichen. Einerseits traten die bei-

den Wasserstoffstreifen  $H\alpha$  und  $H\beta$  auf (der schwächere  $H\gamma$  wurde nicht beobachtet), andererseits ergaben sich für die übrigen Streifen folgende Stellungen des Fernrohrs:

114° 54,5 entsprechend dem hellsten Theile des dreifachen

Streifens  $\ddot{C}\beta$ .

114 34,5 entsprechend einem nicht scharf begränzten hellen Raume in dem Kohlensäure-Spectrum und dem hellsten Gelb des Stickstoff-Spectrums.

114 15,5 Kohlensäure-Streifen  $\ddot{C}\gamma$ .

113 31 entsprechend  $\ddot{C}\delta$  genauer dem Essigsäure-Streifen.

111 33 entsprechend  $\ddot{C}\zeta$ .

110 22,5 schwächerer Streifen ohne nachweisbaren Ursprung.

---

213. Es ist augenscheinlich, daß in den Spectra der Essigsäure sowohl als des Alkohols und des Schwefeläthers die beiden Spectra des Wasserstoffgases und der Kohlensäure (des Kohlenoxydes) sich überlagern, allerdings mit einigen Störungen. Ob diese Störungen von fremden Beimengungen herrührten oder wesentlich mit der chemischen Zusammensetzung der in Rede stehenden Substanzen in Verbindung standen, wird erst entschieden werden können, nachdem die Kohlenwasserstoff-Verbindungen untersucht worden sind, und namentlich nachdem festgestellt worden ist, ob es für eine solche Verbindung ein stabiles Spectrum giebt, oder ob dieselben, wie die Metallwasserstoffverbindungen, unmittelbar beim Durchgang des elektrischen Stromes zerfallen und nach Ausscheidung des Metalls das reine Wasserstoff-Spectrum geben.

Ich schliesse diese erste Reihe von Beobachtungen mit einem Beispiele der normalen Ueberlagerung der beiden Spectra des Wasserstoffgases und der Kohlensäure.

#### Schwefelkohlenstoff.

214. Die Elektroden waren von Platin. In dem engen Theile der Röhre war das Licht röthlich weifs, in ihm setzte

sich ein Niederschlag ab, der dunkel schwefelgelb war und die schönsten Newton'schen Ringfarben zeigte.

Es wurden die Mitten der folgenden neun hellen Streifen bestimmt. Nachstehend sind für dieselben die Stellungen des Fernrohrs bemerkt und daneben die aus dem Früheren entlehnten, entsprechenden Stellungen des Fernrohrs für Wasserstoff- und Kohlensäure-Streifen.

Rother Streifen . .	115° 28'	<i>H</i> $\alpha$ . . .	115° 28'
Dunkle Linie in der		Mitte der er-	
Mitte eines doppel-		sten dunkeln	
tenschwachen Oran-		Linie in	
gestreifens . . .	114 54,5	$\check{C}\beta$ . . .	114 55
Schwachgelber Streif.	115 35	siehe Alkohol	114 34,5
Gelblich grüner Streif.	114 16	$\check{C}\gamma$ . . .	114 16
Grüner Streifen . .	113 30,5	$\check{C}\delta$ . . .	113 31
Grünlich blauer Streif.	112 43	<i>H</i> $\beta$ . . .	112 43
Blauer Streifen . .	112 37	$\check{C}\epsilon$ . . .	112 37,5
Violette Streifen . .	{ 111 34,5	$\check{C}\zeta$ . . .	111 34,5
	{ 111 6	<i>C</i> $\eta$ . . .	111 6.

Es ist ersichtlich, daß sämtliche beobachtete Streifen sich in den Spectra des Wasserstoffgases und der Kohlensäure wiederfinden. Wenn sich Schwefelkohlenstoff durch den Strom in seine festen Bestandtheile zerlegt, so müßte, wenn absolut nichts als Dampf desselben in der Rohre sich befände, in dieser ein Gasvacuum entstehen, das dem Strome den Durchgang verwehrt. Wenn aber gleichzeitig noch eine Spur von Wasserdampf in der Röhre zurückgeblieben wäre, so würde auch dieser zersetzt werden. Dann würde das aus der Zersetzung hervorgehende Wasserstoffgas das eine der beiden sich überlagernden Spectra geben, während das frei gewordene Sauerstoffgas mit der Kohle sich zu Kohlenoxyd verbinden und das zweite dieser Spectra geben würde. Schwefel hatte sich sichtbar niedergeschlagen.

Ich habe schließlic noch der Unterstützung zu erwähnen, die mir von Seiten meiner beiden Assistenten zu Theil

wurde. Ebenso unermüdlich als unsichtig betheiligte sich Hr. Ad. Dronke an sämtlichen obigen Beobachtungen, wie früher schon an den Untersuchungen über die Einwirkung des Magnets auf die positiven Lichtströmungen in gasverdünnten Räumen. Mehrere der Substanzen, deren Spectra untersucht worden sind, waren von Hrn. Kolter im Laboratorium des Prof. Landolt dargestellt worden.

Bonn, d. 8. Mai 1859.

---

*II. Ueber die Ausdehnung durch die Temperatur, über das specifische Gewicht, den Brechungsexponenten, den galvanischen Leitungswiderstand und das galvanische Polarisationsvermögen der Kochsalzlösungen und Salpeterlösungen;*  
*von Dr. Wilibald Schmidt.*

(Schluss von S. 266.)

---

§. 3. Ueber die Brechungsexponenten der Kochsalzlösungen und Salpeterlösungen.

**Z**ur Untersuchung des Brechungsexponenten diente mir erstlich ein vom Mechanicus Leyser in Leipzig gefertigtes Hohlprisma. Von einer im Lumen  $21^{\text{mm}}$ , in der Wand  $5\frac{1}{2}^{\text{mm}}$  starken Glasröhre ist ein kurzes Stück in Ebenen, die unter einem gewissen Winkel, dem brechenden Winkel des Prisma, gegen einander geneigt sind, abgeschliffen, und elliptisch geformte, sorgfältig ausgewählte Spiegelglasstücke in Messingfassung lassen sich mittelst dreier Schrauben genau aufschrauben; außerdem ist die Glasröhre an ihrer langen Wand durchbohrt und mit eingeschlifffenem Glasstößel verschlossen; der letztere hat mit Rücksicht auf Temperaturschwankungen eine feine Rinne. Das Prisma

wurde vor jeder Füllung auseinandergeschraubt und sorgfältig gereinigt, sodann durch die beschriebene Oeffnung gefüllt. Hierauf wurde es in einen entsprechend geformten Halter eingeschraubt, der durch ein doppeltes Kugelgelenk von starker Reibung gegen ein Messingstäbchen in jede beliebige Richtung gebracht werden kann; um das Messingstäbchen ist in seiner mittlern Höhe senkrecht dagegen eine messingene, an ihrer untern Seite eben abgeschliffene Kreisscheibe befestigt. Den brechenden Winkel des Prisma habe ich mit gütiger Unterstützung des Hrn. Prof. Hankel auf dem physikalischen Cabinet der Universität zu Leipzig mit einem Theodoliten von Pistor, an welchem man mit dem Nonius  $\frac{1}{6}$  Minuten ablesen kann, gemessen. Das Prisma wurde auf einer, über der horizontalen Kreistheilung drehbaren Fläche so aufgestellt, dafs seine beiden Flächen senkrecht standen, ihre Kante möglichst nahe über dem Drehungsmittelpunkt (etwa 4 Linien davon entfernt) sich befand und der Radius vom Drehungsmittelpunkt nach der Kante möglichst den Winkel derselben halbirte. Darauf wurde durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz eine in der ersten Fläche und nach der erforderlichen Drehung in der zweiten sich spiegelnde 1500 Fufs entfernte Blitzableiterstange anvisirt und dadurch der brechende Winkel  $= 62^{\circ} 45' 20''$  gefunden. Es ist zuerst zu ermitteln, bis zu welcher Gränze der Genauigkeit bei solchen Daten die Messung gehe. Man kann aber hierauf die Angaben aus Kupffer's gekrönter Preisschrift über das Wollaston'sche Goniometer, welche in Naumann's Lehrbuch der reinen und angewandten Kystallographie II, §. 678 ff. in Auszuge mitgetheilt ist, anwenden. Es ist hier §. 692 nachgewiesen, dafs der Fehler der Excentricität  $\delta$  durch die Gleichung bestimmt sey:

$$\sin \delta = \frac{e}{a} (\sin \varphi' - \sin \varphi) \cos \frac{1}{2} \varphi,$$

wenn nämlich die Entfernung  $a$  des reflectirten Objects der des direct visirten gleich grofs sey. Diese Bedingung kann man aber hier, wo als direct visirtes Object das Fadenkreuz im Fernrohr diene, als erfüllt ansehen;  $\varphi'$  und  $\varphi$  bedeuten



in obiger Formel die Winkel, welche die Prismenflächen mit dem Radius der Kantenlinie bilden,  $\varrho$  den Winkel, welchen der Radius des reflectirten Objects mit der vom Auge abgewendeten Seite des direct visirten Objects bildet. Da  $e(\sin \varphi' - \sin \varphi)$  sicher nicht 2 Linien überstieg,  $a$  aber  $= 1500$  Fufs war, so übersteigt  $\delta$  nicht 1,8 Secunde, bleibt also ganz innerhalb der Gränzen der am Theodoliten überhaupt zu beobachtenden Gröfsen, die 10 Secunden betragen.

Nicht ganz so befriedigend steht es um die Genauigkeit der sonst nöthigen Winkelmessungen. Zu denselben stand mir nämlich zweitens ein dem physikalischen Cabinet unserer Anstalt gehöriges Instrument von Kraft in Wien zu Gebote. Ein Fernrohr mit Fadenkreuz dreht sich über einer horizontal einzustellenden Kreistheilung von  $105^{\text{mm}}$  Durchmesser. Die Theilung ist unmittelbar bis auf halbe Grade ausgeführt und mittelst des Nonius liest man die einzelnen Minuten ab. Eine Prüfung durch Visiren nach zwei festen entfernten Objecten gab Schwankungen bis zu  $1\frac{1}{2}$  Minuten, je nachdem verschiedene Abschnitte der Kreistheilung dabei in Anwendung kamen. Diefs dürfte also als Maafs der Genauigkeit für diese Messungen gelten, wenn gleich ich bei den einzelnen Messungen die halben Minuten recht wohl schätzen konnte, auch darauf bedacht war, innerhalb einer fortlaufenden Beobachtungsreihe möglichst denselben Abschnitt der Kreistheilung zu benutzen, so dafs wenigstens für die Vergleichung der Resultate der Fehler weniger merkbar wurde. Ich bemerke hier noch, dafs ein Unterschied von  $\frac{1}{2}$  Minute bei der Messung der Ablenkung den Brechungsexponenten um eine Einheit in der vierten Decimale veränderte. Vor dem Objectiv des Fernrohrs war durch einen Halter mit doppeltem Gelenk in beliebiger Höhe eine in ihrer Mitte durchbohrte ebene Messingscheibe horizontal zu befestigen und in diese wurde das bereits erwähnte mit der Fassung des Prisma durch ein Kugelgelenk zusammenhängende und mit einer ebenen Messingscheibe versehene Messingstäbchen eingeführt, so dafs das Prisma, dessen Kante

durch das Kugelgelenk vertical gestellt wurde, um verticale Axe drehbar war. Nach einem entfernten senkrechten Spalte, der sich mit dem Objectiv in gleicher Höhe befand und durch eine Flamme von Spiritus mit Kochsalz erleuchtet ward, wurde nun erst direct und sodann nach Zwischeneinschiebung des Prisma visirt und aus dem Minimum der Ablenkung der Brechungsexponent berechnet.

Es ist bekannt, daß ein Lichtstrahl beim Durchgange durch ein Prisma das Minimum seiner Ablenkung erfährt, wenn er innerhalb des Prisma gegen dessen beiden Flächen gleiche Winkel bildet, und daß man aus diesem Minimum der Ablenkung  $D$  den Brechungsexponenten  $n$  der Substanz berechnen kann durch die Formel  $\log n = \log \sin \frac{D+g}{2}$

—  $\log \sin \frac{g}{2}$ , wo  $g$  der brechende Winkel des Prisma ist.

Nach dieser Methode habe ich die Brechungsexponenten der Lösungen bestimmt. Um aber die wahre Ablenkung  $D$  des Lichtstrahls aus der am Instrument unmittelbar abgelesenen Drehung  $A$  zu berechnen, mußte die letztere um den Winkel  $\delta$  vermehrt werden, welchen der direct gesehene Lichtstrahl mit demjenigen bildet, der nach der Drehung des Fernrohrs auf das Prisma fällt und in Folge der Brechung nachher in das Auge gelangt. Setzt man die Entfernung des Drehungsmittelpunkts des Fernrohrs von der Lichtquelle gleich  $= r$ , von der zugewendeten Prismenfläche aber  $= c$ , und vernachlässigt man die kurze Strecke, welche der Strahl innerhalb des Prisma durchläuft, gegen  $r$  und  $c$ ,

so ist diese Correction  $\delta = \arctg \frac{c \sin A}{r - c \cos A}$ . Aus dieser Formel, welche zeigt, daß  $\delta$  von der Prismenfläche gegen den einfallenden Strahl unabhängig ist, ersieht man zugleich, daß  $D = A + \delta$  ein Minimum ist, wenn  $A$  ein Minimum ist, daß also in der That die Stellung, welche der kleinsten Drehung des Fernrohrs entspricht, zugleich diejenige ist, bei welcher der Strahl seine kleinste Ablenkung erfährt, mithin innerhalb des Prisma gegen die beiden Prismenflächen symmetrisch liegt. Da in meinen Versuchen  $r = 5,532 M$  und

$c = 0,222 M$  war, so ist für  $\Delta = 24^\circ, 25^\circ, 26^\circ, 27^\circ, 28^\circ$ ,  $\delta$  respectiv  $= 58' 15'', 60' 30'', 62' 44'', 64' 57'', 67' 9''$ . Für die zwischenliegenden Werthe von  $\Delta$  ergeben sich die  $\delta$  durch Interpolation. Wurde dann  $\sin \frac{\Delta + \delta + g}{2}$  durch  $\sin \frac{g}{2}$  dividirt, so ergab sich hieraus der Brechungsexponent für den Uebergang des Lichts aus Luft in die Lösung. Dieser ist von mir immer auf den absoluten Brechungsexponenten für den Uebergang aus dem leeren Raume reducirt worden. Der Brechungsexponent aus dem leeren Raume in Luft ist nach Arago und Biot bei  $28''$  Barometerdruck und  $0^\circ = 1,000294$ , also die brechende Kraft  $0,000589$ ; da sie überdiess die letztere Dichtigkeit proportional gefunden haben, so ist sie z. B. bei  $19^\circ \text{ C.}$  und  $27'',2 \text{ Bar.} = 0,000535$ , daher der Brechungsexponent  $1,000267$ ; hiermit sind also die bei  $19^\circ \text{ C.}$  gefundenen Brechungsexponenten zu multipliciren, oder es sind, da die beobachteten Brechungsexponenten nur zwischen  $1,335$  und  $1,380$  schwankten, dieselben jedesmal um  $0,00036$  zu vermehren. Für  $27'',2 \text{ Bar.}$  und  $26^\circ \text{ C.}$  ist die brechende Kraft  $0,000522$ , daher der Brechungsexponent  $1,000261$ , also sind die bei solchen Temperaturen beobachteten Brechungsexponenten um  $0,00035$  zu vermehren; liegt endlich die Temperatur der Beobachtung in der Nähe von  $16^\circ \text{ C.}$ , so beträgt diese Correction  $0,00037$ .

Es war nun bei Beginn der Untersuchung der Flüssigkeiten noch die Frage zu erörtern, ob die den brechenden Winkel des Prisma bildenden Spiegelgläser völlig parallelflächlich seyen. Allerdings zeigte sich, nachdem das Fernrohr direct nach dem Spalt gerichtet war, durch das Dazwischenstellen des leeren Prisma eine kleine Verrückung des Bildes. Da jedoch das Maximum derselben noch nicht  $\frac{1}{2}$  Minute betrug, folglich dieser Fehler ganz innerhalb der durch die Beschaffenheit des Instruments gesteckten Beobachtungsgränzen blieb, so wurde er vernachlässigt.

Noch bemerke ich im Bezug auf das bei allen Beobachtungen beobachtete Verfahren, dafs ich das Prisma nach

seiner Füllung und Aufstellung vor dem Fernrohr immer mindestens eine halbe Stunde und überhaupt so lange stehen liefs, bis ich mich überzeugt hatte, dafs es von der Erwärmung, die es durch die Berührung mit der Hand erlitten, vollständig abgekühlt war und die Temperatur der Umgebung angenommen hatte, welche durch ein daneben aufgestelltes Thermometer (das bereits in §. 1 beschriebene) gemessen wurde.

Ich werde zunächst meine Beobachtungen über den Brechungsexponenten des destillirten Wassers ausführlicher mittheilen, damit man an dem Beispiele derselben ein Urtheil über die Gröfse und die von der Temperatur abhängigen Differenzen der unmittelbar gemessenen Werthe gewinne; von den gleichen Untersuchungen in Bezug auf die Salzlösungen wird es dann genügen, die aus den Beobachtungen berechneten Werthe anzugeben. Für destillirtes Wasser fand ich für die Temperaturen  $t$  die in folgender Tabelle unter  $A$  angegebenen Ablenkungen des Fernrohrs, daher die Ablenkungen  $D$  des Lichtstrahls. Aus ihnen berechnete ich nach der angeführten Formel die unter  $n$  stehenden relativen Brechungsexponenten (für den Uebergang aus Luft).

Tab. V.

$t$	$A$	$D$	$n$
23°,09	24° 16'	25° 14' 51"	1,33417
17,73	24 20 30"	25 19 31	1,33511
9,0	24 23	25 22 7	1,33564
3,5	24 23	25 22 7	1,23564
0,9	24 22 30	25 21 36	1,33553.

Bekanntlich hat Jamin (*Compt. rend. T. XLIII, 1856 p. 1192* u. dies. Ann. Bd. C., S. 478) auf anderem Wege die Veränderung des Brechungsexponenten des Wassers mit der Temperatur studirt, nämlich durch Messung der Interferenzstreifen, welche durch Lichtstrahlen aus gemeinsamer Lichtquelle gebildet werden, die zwischen zwei parallelen Spiegeln durch zwei Wassersäulen von verschiedenen Temperaturen neben einander laufen und nach der zweiten Re-

flexion wieder zusammentreffen, und hat das Resultat gefunden, daß der Brechungsexponent nicht zugleich mit der Dichtigkeit bei 4° ein Maximum erreicht, sondern bis unmittelbar vor 6° zuzunehmen fortfährt; er findet darin einen Gegenbeweis gegen die Emissionstheorie des Lichts, welche von 4° bis 0° mit abnehmender Dichtigkeit des Wassers auch eine Abnahme des Brechungsexponenten postuliren muß, während die Vibrationstheorie die Frage hierüber *a priori* unentschieden läßt. Jamin hat für den Brechungsexponenten die Formel aufgestellt:  $K_t = K_0 - 0,000012573t - 0,000001929t^2$ , welche von 0° bis 30° gelten soll. Vergleiche ich hiermit meine Versuche, so finde ich allerdings keine große Uebereinstimmung. Zwischen 23°,09 und 17°,73 ändert sich bei mir der Brechungsindex um 0,00094, während nach Jamin die Aenderung nur 0,00049 betragen würde; zwischen 17°,73 und 9°,0 finde ich den Unterschied des Brechungsindex = 0,00053, nach Jamin ist er 0,00056; von 9°,0 aber bis 3°,5 finde ich keine merkbare Veränderung desselben und er nimmt bis 0°,9 wieder um 0,00011 ab, während er sich bei Jamin fortwährend bis 0° vergrößert. Obwohl ich weit entfernt bin, den von Jamin aus seinen Beobachtungen gezogenen Schlüssen entgegenzutreten, auch recht wohl anerkenne, daß bei der Unvollkommenheit der mir zu Gebote stehenden Mittel die geringen Unterschiede der Brechungsexponenten für die niederen Temperaturgrade trotz der möglichsten darauf verwendeten Sorgfalt durch die Beobachtungen ziemlich verdeckt werden konnten (denn der Unterschied des Brechungsexponenten, welchen Jamin zwischen 9° und 0° findet, würde bei mir eine Vergrößerung der Ablenkung des Fernrohrs um nicht mehr als  $1\frac{1}{2}$  Minute verlangen), so hielt ich es doch für meine Schuldigkeit, auf die nicht unerheblichen Abweichungen meiner Resultate, namentlich in den höheren Temperaturen, hinzuweisen und betrachte eine Wiederholung der Versuche mit besseren Instrumenten als nothwendig.

Ich vergleiche endlich noch diese meine Versuche über den Brechungsexponenten des Wassers mit denen von Fraunhofer und von Baden-Powell. Beide haben, wie aus der Beschreibung ihrer Versuche und Berechnungen hervorgeht, nur den relativen Brechungsexponenten für den Uebergang aus Luft in Wasser angegeben. Sie haben übrigens das Sonnenlicht benutzt und den Brechungsindex der verschiedenen dunklen Linien des Spectrums gemessen und dabei das Verfahren beobachtet, daß sie nur für die erste Linie *B* das Prisma auf das Minimum der Ablenkung ein-

		<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
Fraunhofer	18°,75	1,330935	1,331712	1,333577
"	"	1,330977	1,331709	1,333577
Baden-Pow.	15°,8	1,3317	1,3326	1,3343
"	18°,75	1,3310	1,3320	1,3336

Der Werth in Baden-Powell's erster Reihe unter *G* soll jedenfalls 1,3419 heißen. Die Abweichungen der beiden Reihen von Fraunhofer gehen nicht weiter als bis auf 0,000042, die Abweichungen beider Beobachter unter einander belaufen sich bis auf 0,0003 und darin finde ich einen kleinen Trost dafür, daß ich in meinen Versuchen auch für ein bis zwei Einheiten in der vierten Decimale nicht eintreten kann. Als nächstes Resultat geht aber aus dieser Vergleichung das hervor, daß das Licht der Kochsalzflamme, für welches ich bei 18°,75 den Brechungsexponenten = 1,33493 finde, zwischen den Linien *D* und *E*

Tabelle VI. I. Koch-

<i>p</i>	<i>t</i>	<i>n</i>	<i>k</i>	<i>n</i> <sub>20</sub>	<i>n</i> <sub>1</sub>
0	17°,73	1,33548	0,000179	1,33507	1,00000
	23 ,09	1,33452			
4,83286	18 ,84	1,34379	0,000187	1,34357	1,00637
	23 ,92	1,34284			
8,69344	17 ,67	1,35076	0,000191	1,35031	1,01142
	25 ,82	1,34920			
14,80111	16 ,13	1,36159	0,000201	1,36081	1,01928
	23 ,33	1,36014			

gestellt, die übrigen Brechungen aus den nummehr nothwendigen Drehungen des Fernrohrs ohne weitere Drehung des Prisma abgeleitet haben. Fraunhofer giebt in den Denkschriften der Münchner Academie Bd. V zwei verschiedene Reihen von Werthen, beide für  $15^{\circ} \text{R.} = 18^{\circ},75 \text{ C.}$  gefunden, Baden-Powell in diesen Ann. Bd. LXIX gleichfalls zwei Reihen, davon die eine bei  $15^{\circ},8 \text{ C.}$  durch Beobachtung gefunden, die andere daraus auf  $18^{\circ},75$  reducirt ist. Auf Grund welcher anderer Versuche diese Reductionen vorgenommen sind, ist nicht weiter angegeben.

	<i>E</i>	<i>F</i>	<i>G</i>	<i>H</i>
577	1,335851	1,337818	1,341293	1,344177
577	1,335849	1,337788	1,341261	1,344162
3	1,3364	1,3386	1,3429	1,3448
6	1,3357	1,3380	1,3412	1,3441

liegt, und zwar verhält sich, wenn man den Fraunhofer'schen Zahlen folgt, sein Abstand von *D* zu dem von *E* wie 135 : 92. Noch zeigen Baden-Powell's Reductionen hinsichtlich der Temperaturen zwischen  $15^{\circ},8$  und  $18^{\circ},75$  eine Verminderung des Brechungsexponenten um 0,0006 bis 0,0007, also in noch höherem Maasse, als es bei mir der Fall war, eine weit grössere, als aus Jamin's Formel hervorgeht.

Ich lasse nun in gedrängter tabellarischer Form die Resultate meiner Untersuchungen über die Brechungsexponenten der Kochsalzlösungen und Salpeterlösungen folgen.

salzlösungen.

	<i>n'</i>	<i>A</i>	<i>v</i>	<i>o</i>	<i>o'</i>	<i>A</i>
00000	1,00000	0	1,33507	0	0	0
00637	1,00638	-0,00001	1,34404	0,00047	0,00066	-0,00019
01142	1,01148	-0,00006	1,35129	0,00098	0,00118	-0,00020
01928	1,01954	-0,00026	1,36293	0,00212	0,00201	+0,00011

$p$	$t$	$n$	$k$	$n_{20}$	$n_1$
17,82833	17°, 12	1,36730	0,000222	1,36666	1,02366
	25 ,93	1,36534			
21,37807	16 ,25	1,37349	0,000256	1,37253	1,02806
	23 ,09	1,37174			
25,38901	18 ,10	1,38065	0,000270	1,38014	1,03376
	23 ,76	1,37912			

## II. Salpeter -

4,25991	16 ,50	1,33965	0,000167	1,33906	1,00299
	25 ,34	1,33817			
8,65025	16 ,62	1,34353	0,000164	1,34297	1,00592
	23 ,68	1,34237			
12,51605	17 ,12	1,34762	0,000162	1,34715	1,00905
	24 ,27	1,34646			
16,79111	16 ,87	1,35174	0,000217	1,35106	1,01198
	25 ,93	1,34977			
20,36000	16 ,87	1,35523	0,000219	1,35455	1,01459
	25 ,70	1,35330			
21,30894	16 ,75	1,35616	0,000234	1,35540	1,01523
	24 ,75	1,35429			
22,26709	17 ,12	1,35821	0,000201	1,35763	1,01690
	24 ,87	1,35665			

Die erste Spalte der vorstehenden Tabelle enthält unter  $p$  die Procentgehalte der untersuchten Lösungen, die zweite und dritte die bei den Temperaturen  $t$  gefundenen absoluten Brechungsexponenten  $n$ , die vierte unter  $k$  die Größe, um welche zwischen jenen Temperaturen der Brechungsexponent mit einer Temperaturzunahme von je einem Grad durchschnittlich abnimmt, die fünfte unter  $n_{20}$ , die mit Hülfe der  $k$  berechneten Exponenten bei 20°, die sechste unter  $n_1$ , dieselben, wenn man den Brechungsexponenten des Wassers  $= 1$  setzt. Dabei stellt sich denn heraus, dass  $n_1 - 1$  fast genau dem Procentgehalte proportional bleibt. In der That berechnet man eine Formel  $n_1 = 1 + \alpha p$  nach der Methode der kleinsten Quadrate, so findet man für die Kochsalzlösungen  $n_1 = 1 + 0,0013204 p$ , für die Salpeterlösungen



	$n'$	$\Delta$	$\gamma$	$\sigma$	$\sigma'$	$\Delta$
366	1,02354	+0,00012	1,36878	0,00212	0,00242	-0,00030
806	1,02823	-0,00017	1,37570	0,00317	0,00290	+0,00027
376	1,03352	+0,00024	1,38360	0,00346	0,00344	+0,00002
er -	lösungen.					
0299	1,00306	-0,00007	1,33945	0,00039	0,00033	+0,00006
0592	1,00621	-0,00029	1,34383	0,00086	0,00067	-0,00019
0905	1,00898	+0,00007	1,34796	0,00081	0,00097	-0,00016
1198	1,01205	-0,00007	1,35240	0,00134	0,00130	+0,00004
1459	1,01461	-0,00002	1,35620	0,00165	0,00158	+0,00007
1523	1,01529	-0,00006	1,35716	0,00176	0,00166	+0,00010
1690	1,01669	+0,00021	1,35926	0,00163	0,00181	-0,00018

unter  
weite  
oluten  
e, um  
onent  
durch-  
e der  
 $n_1$  die-  
assers  
1 fast  
r That  
ethode  
salzlö-  
ungen

$n_1 = 1 + 0,00071748p$  und darnach die für die Procentgehalte  $p$  berechneten Werthe  $n'$  der siebenten Spalte, für welche die Abweichungen  $\Delta$  der beobachteten in der achten angegeben sind. Diese letzteren erreichen noch nicht drei Einheiten in der vierten Decimale, welches für die Werthe  $n_{2,0}$  berechnet vier Einheiten in der vierten Decimale austragen und also in den Messungen einen Beobachtungsfehler von 4 Minuten voraussetzen würde. Obwohl dieselben nicht so hoch anzunehmen sind, auch der gleichmäßige Gang der Diffenzen  $\Delta$  in beiden Reihen von Lösungen anzudeuten scheint, daß die Function  $n_1 = 1 + \alpha p$  der Natur der Sache nicht völlig entspricht, so bin ich doch vorläufig hierbei stehen geblieben.

Hieran läßt sich nun folgende Betrachtung knüpfen: Ist

$n$  der Brechungsexponent des Wassers,  $v = n(1 + \alpha p)$  der einer Salzlösung von  $p$  Procent,  $\mu$  der des Salzes, so verhalten sich die Geschwindigkeiten des Lichts nach der Undulationstheorie in diesen drei Körpern, wie  $\frac{1}{n} : \frac{1}{v} : \frac{1}{\mu}$ .

Gesetzt nun die Geschwindigkeit  $\frac{1}{v}$  gehe aus der Zusammensetzung der beiden andern nach Verhältniß ihrer Antheile in der Lösung hervor so, wäre  $\frac{100}{n(1 + \alpha p)} = \frac{100 - p}{n} + \frac{p}{\mu}$ , daher  $\mu = \frac{n(1 + \alpha)}{1 - (100 - p)\alpha}$ . Setzt man die gefundenen Werthe von  $n$  und  $\alpha$  ein, so ist bei einem gegen 100 verschwindenden  $p$  für Kochsalzlösungen  $\mu = 1,54019$ , für die Salpeterlösungen  $\mu = 1,43929$ . Der Brechungsindex des Steinsalzes ist aber nach Newton 1,545, nach Brewster 1,557, endlich nach Baden-Powell in der angeführten Abhandlung im Strahle  $D$  1,5448, im Strahle  $E$  1,5498, folglich in dem Lichte der Kochsalzflamme, wenn man zugleich den relativen Brechungsexponenten in den absoluten verwandelt 1,54907, also größer als das zuvor gefundene  $\mu$ . Berechnet man daher unter Zugrundelegung der Werthe  $n = 1,33507$  und  $\mu = 1,54907$  die Brechungsexponenten der Lösungen aus ihren Zusammensetzungen, so findet man durchgängig größere Werthe als die beobachteten; sie sind in der neunten Spalte unter  $v$ , in der zehnten aber unter  $o$  die optischen Verdünnungen, das ist die Größen angeführt, um welche die beobachteten Brechungsexponenten der Lösungen hinter den aus ihren Bestandtheilen berechneten zurückbleiben. Man kann für sie die Formel  $o = 0,00013559p$  aufstellen, welcher die Werthe  $o'$  in der elften Spalte nebst den Abweichungen  $\Delta$  in der zwölften entsprechen.

Berechnet man in derselben Weise  $\mu = \frac{n(1 + \alpha)}{1 - (100 - p)\alpha}$  für die Salpeterlösungen, so findet man für ein verschwindendes  $p$ ,  $\mu = 1,43929$ . Nach Brewster sind die Hauptbrechungsexponenten des Salpeters 1,5145 und 1,335, nach Miller 1,5052, 1,5046 und 1,333. Höchst wahrscheinlich

sind dies die relativen Brechungsexponenten für den Uebergang aus Luft, doch verschwindet die deshalb nöthige Correction für die dritte Axe und beträgt für die beiden nur vier Einheiten in der vierten Decimale. Setzt man  $\mu = \sqrt[3]{1,5056 \cdot 1,5050 \cdot 1,333}$ , so hat man  $\mu = 1,4455$ , hinter welchem Werthe der auf anderem Wege gefundene, ähnlich wie bei den Kochsalzlösungen, um 0,0062 zurückbleibt. Hierbei leitete mich der Gedanke, dafs wenn die Salpetermolecile, für welche die Geschwindigkeiten des Lichts nach den drei Axen sich wie  $\frac{1}{1,5056} : \frac{1}{1,5050} : \frac{1}{1,333}$  verhalten, in allen möglichen Richtungen gleichmäfsig zwischen den Wassermoleculen liegen, ihre Wirkung auf das Licht dieselbe seyn werde, wie wenn allen in jeder beliebigen Richtung eine der Zahl  $\sqrt[3]{1,5056 \cdot 1,5020 \cdot 1,333}$  proportionale

Fortpflanzungsgeschwindigkeit zukäme. Berechnet man unter dieser Voraussetzung, dafs  $\mu = 1,4453$  und  $n = 1,33507$  sey, die Brechungsexponenten der Lösungen aus ihren Zusammensetzungen, so findet man die Werthe  $\nu$  der neunten Spalte und damit die Werthe  $o$  der zehnten Spalte für die optischen Verdünnungen. Letztere liefern die Formel  $o = 0,000077651 p$ , welcher die Werthe  $o'$  der elften Spalte nebst den Abweichungen  $d$  der zwölften Spalte entsprechen.

Das Verhältnifs der beiden Coëfficienten der optischen Verdünnung für die Kochsalzlösungen und Salpeterlösungen ist  $0,00013559 : 0,000077651 = 1,746 : 1$ . Man wird sich aus §. 2 erinnern, dafs das Verhältnifs der beiden Gränzwerte von  $\frac{d}{p}$  für verschwindende  $p$ , wo  $d$  die mechanische Verdichtung bedeutete,  $1,778 : 1$ , das Verhältnifs der Gränzwerte von  $\frac{\epsilon}{p}$  wo  $\epsilon$  den Ueberschufs der wirklichen Ausdehnung der Lösungen durch die Wärme über die aus ihren Bestandtheilen berechnete bedeutet,  $1,69 : 1$ , und das umgekehrte Verhältnifs der Atomgewichte  $1,724 : 1$  ist. Alle

diese Zahlen stimmen ziemlich nahe überein. Will ich nun auch namentlich auf die erste der genannten Zahlen kein zu großes Gewicht legen, denn sie würde sich z. B. sogleich wesentlich anders herausstellen, wenn man der Function  $o$  von  $p$  die Form  $o = \alpha p + \beta p^2$  gegeben hätte, so erscheint doch der Umstand besonders bemerkenswerth, daß aus meinen Versuchen unzweideutig hervorgeht, mit der mechanischen Verdichtung, welche den Act der Lösung begleitet, gehe eine optische Verdünnung Hand in Hand, wobei auch neben der stärkeren mechanischen Verdichtung die stärkere optische Verdünnung erfolgt. Nach den Principien der Emissionstheorie nämlich sollte man unzweifelhaft als Folge der Verdichtung im specifischen Gewicht auch eine Vergrößerung des Brechungsexponenten erwarten, während es den Grundsätzen der Undulationstheorie sogar noch besser zu entsprechen scheint, daß die durch die Lösung herbeigeführte Verdichtung von einer Vergrößerung der Elasticität des Aethers, folglich einer Vermehrung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit und also einer Verkleinerung des Brechungsexponenten begleitet sey. Berechnet man die Formeln  $o = \alpha p + \beta p^2$ , so findet man für die Kochsalzlösungen  $o = 0,00011241p + 0,0000011243p^2$  für die Salpeterlösungen  $o = 0,000089388p - 0,00000059757p^2$ ; das Verhältniß der beiden Coëfficienten  $\alpha$  ist dann 1,258:1 und nähert sich also dem Verhältniß der Quadratwurzeln der Atomgewichte.

Noch auf einen Punkt sey es erlaubt hinzuweisen. Der Brechungsexponent  $n_{20}$  der Lösungen ist oben  $= n(1 + \alpha p)$  gesetzt, wo  $n$  der des Wassers ist, und es hat sich eine ziemlich gute Uebereinstimmung von Beobachtungen mit dieser Annahme herausgestellt. Soll dieß nun aber für jede beliebige Temperatur gelten, soll also nicht bloß für die Temperatur  $t_1$ ,  $v_1 = n_1(1 + \alpha_1 p)$ , sondern auch bei der Temperatur  $t_2$ ,  $v_2 = n_2(1 + \alpha_2 p)$  seyn, wo immerhin  $\alpha_2$  eine andere Constante als  $\alpha_1$  seyn kann, so muß über die Aenderungen des Brechungsexponenten mit der Temperatur ein gewisses Gesetz bestehen. Es sey nämlich

$n_2 = n_1 - d$ ,  $v_2 = v_1 - k$  so folgt durch Substitution dieser Werthe in der Gleichung  $v_2 = n_2 (1 + \alpha_2 p)$

$$n_1 (1 + \alpha_1 p) - k = (e_1 - d) (1 + \alpha_2 p)$$

$$\alpha_2 = \frac{e_1 \alpha_1 p + d - k}{(e_1 - d)p}$$

Soll aber  $\alpha_2$  ein constanter Factor für alle Procentgehalte seyn, so muß  $d - k = \beta p$  seyn, wo  $\beta$  ein constanter Factor ist, also  $k = d - \beta p = d (1 + \beta p)$ . Für die Kochsalzlösungen findet man denn auch  $k = 0,000165 + 0,000003735 p$  und darnach die den Procentgehalten  $p$  entsprechenden Werthe von  $k = 0,000165, 0,000182, 0,000196, 0,000218, 0,000228, 0,000241, 0,000255$ . Die Abweichungen der beobachteten Werthe  $k$  in der vierten Spalte der Tab. VI hiervon betragen noch nicht 2 Einheiten in der fünften Decimale; sie ist am größten bei der Lösung von 14,80111 Proc.; sollte hier  $k = 0,000218$  statt 0,000201 seyn, so müßte die Differenz der Brechungsexponenten bei den beobachteten Temperaturen 0,00156 statt 0,00145 betragen, was auf beide Beobachteten vertheilt, in jeder noch nicht einen Fehler von  $\frac{1}{3}$  Minute austrägt.

#### §. 4. Ueber die galvanischen Leitungswiderstände der Kochsalz- lösungen und Salpeterlösungen.

Bei der Bestimmung der galvanischen Leitungswiderstände verfuhr ich nach der Methode von Horsford. In einem Glaskasten von 175<sup>mm</sup> Länge und 38<sup>mm</sup> Breite, dessen Fugen verkittet und mit dicker Schellacklösung überzogen waren, befanden sich den Boden berührend zwei Platinbleche von 36<sup>mm</sup> Breite und 32<sup>mm</sup> Höhe, durch schlittenartige über den obern Rand des Kastens hingleitende Vorrichtungen verschiebbar. In den Kasten wurde bis zur Höhe der Platinbleche die zu untersuchende Lösung gebracht und die Platinplatte in eine galvanische Kette eingeschaltet, welche gleichzeitig durch eine Weber'sche Tangentenbussole geführt war. Nachdem nun zuerst die Ablenkung der Magnetnadel beobachtet worden, während sich die Platten in der Entfernung  $\alpha + \lambda$  von einander befanden, und die-

selben darauf auf die Entfernung  $\alpha$  zurückgeführt worden waren, wurde eine solche Länge eines Rheostaten eingeschaltet, daß die vorhin bemerkte Ablenkung der Magnetnadel wiederkehrte. Der Kupfering der Tangentenbussole war 285<sup>mm</sup> im Durchmesser, die Länge der Magnetnadel 33<sup>mm</sup>, doch trug dieselbe Verlängerungen von feinem Kupferdraht, die auf einer Theilung von 116<sup>mm</sup> Durchmesser einspielten. Die Ausschläge der Nadel wurden immer mit Hilfe eines eingeschalteten Commutators nach beiden Seiten beobachtet und, wo die Größe derselben in Rechnung kam, das arithmetische Mittel genommen. Die Stärke des Elektromotors und die Länge  $\lambda$  wurde so gewählt, daß immer möglichst zuverlässige und deutlich meßbare Ablenkungen der Nadel, nie unter 8°, 9, bei unmittelbarem metallischen Schluß nicht über 75° erfolgten. Als Elektromotor brauchte ich meist eine Batterie von 4 Grove'schen Elementen; für die schwächsten Lösungen wurde sie durch drei Bunsen'sche verstärkt. Es war nun zunächst der Widerstand einer beliebigen Länge des Rheostaten zu ermitteln. Zu diesem Zwecke diente mir eine vom Mechanikus Leyser in Leipzig gefertigte Copie einer Jacobi'schen Widerstandseinheit. Dieselbe verglich ich zuerst auf dem physikalischen Cabinet der Universität zu Leipzig mit dem dasigen Etalon. Nach der in Weber's elektrodynamischen Maafsbestimmungen beschriebenen Zurückwerfungsmethode ergab sich aus dem Beobachtungssystem  $A, B, C$  das Verhältniß des Widerstandes meines Etalon zu dem Leipziger wie 1:1,00610, aus  $A, B, D$  wie 1:1,00603, im Mittel also wie 1,00606, und da der Leipziger Etalon = 0,9738 des Jacobi'schen ist, so ist das meinige = 0,96793  $J$ . Mein Rheostat bestand nun sehr einfach aus einem auf einem Brett zwischen Glassäulchen ausgespannten und hin- und hergeführten Neusilberdraht. Folgende Abschnitte desselben wurden successive gleich dem Widerstande meines Etalon gefunden von 0 bis 1135, von da bis 2290, von da bis 3415, von da bis 4565, von da bis 5700, endlich von 5585

bis 6725, dem Ende meines Rheostaten; diese Drahtlängen sind 1135, 1155, 1125, 1150, 1135, 1140, im Mittel also 1140.

Da es meine Absicht war zugleich das Polarisationsvermögen der verschiedenen Flüssigkeiten zu untersuchen, und dieses als eine mit der Stromstärke veränderliche GröÙe bei verschiedenen Intensitäten geprüft werden mußte, so beobachtete ich durchgängig folgendes Verfahren:

- 1) Ich schloß die Kette durch mehrere kurze dicke Kupferdrähte unter alleiniger Einschaltung der Tangentenbussole.
- 2) Ich schaltete meine Jacobi'sche Copie ein.
- 3) Ich entfernte die letztere und schaltete eine Schicht Flüssigkeit von  $\alpha^{\text{mm}}$  Länge ein.
- 4) Ich fügte hierzu den Etalon.
- 5) Ich verlängerte die Flüssigkeitsschicht um  $\lambda^{\text{mm}}$  unter Beibehaltung des Etalon.
- 6) Ich entfernte den Etalon unter Beibehaltung der vorigen Flüssigkeitssäule.
- 7) Ich führte die Platinplatten auf die Entfernung  $\alpha$  zurück und schaltete soviel vom Rheostaten ein, daß die Ablenkung der Tangentenbussole derjenigen unter 6) gleich war.
- 8) und 9) Wiederholung von 1) und 2).

Hierauf folgte unmittelbar das gleiche Verfahren mit einer zweiten Lösung, welches sogleich mit Nr. 3 beginnen konnte.

Aus 1) und 2) fand ich die elektromotorische Kraft  $E$  und den unveränderlichen Widerstand  $r$  der Kette einschließlic dem der Tangentenbussole zu Anfange des Versuchs nach den Formeln  $\text{tg } v_1 = \frac{E}{r}$  und  $\text{tg } v_2 = \frac{E}{r+1}$  wo  $v_1$  und  $v_2$  die Ausschläge der Tangentenbussole in 1) und 2) bedeuten; aus 8) und 9) erhält man dieselben GröÙen für das Ende dieser Partialreihe und durch Interpolation hieraus die Werthe  $E_n$  und  $r_n$  für jeden Zwischenversuch  $n$ . Es sey nun  $z_3, z_4, z_5, z_6$  die GröÙe der Polarisation in den Versuchen 3) bis 6) und  $w$  der Leitungswiderstand

einer Schicht von Flüssigkeit von der Länge 1), so findet man zunächst  $w$  aus 7), indem man die eingeschaltete, und auf meinen Etalon als Widerstandseinheit reducirte Länge des Rheostaten durch  $\lambda$  dividirt, darauf aber  $z_n$  durch die Formeln

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} v_3 &= \frac{E_3 - z_3}{r_3 + \alpha w}, & \operatorname{tg} v_4 &= \frac{E_4 - z_4}{r_4 + \alpha w + 1}, \\ \operatorname{tg} v_5 &= \frac{E_5 - z_5}{r_5 + \alpha w + \lambda w + 1}, & \operatorname{tg} v_6 &= \frac{E_6 - z_6}{r_6 - \alpha w + \lambda w}. \end{aligned}$$

Die hieraus für  $w$  und  $z$  sich ergebenden Größen habe

Tabelle VII. Koch -				
$p$	$t$	$w$	$k$	$w$ bei $18^\circ$
25,87580	$16^\circ,5$	0,61345	0,00995	0,59852
	$29,3$	0,48610		
24,40329	$18,6$	0,57098	0,01473	0,57982
	$29,5$	0,41038		
20,97867	$19,5$	0,61626	0,01476	0,63840
	$28,7$	0,48043		
17,01737	$18,7$	0,69977	0,01617	0,71109
	$29,2$	0,52946		
10,45247	$18,1$	1,03672	0,02623	1,03934
	$30,4$	0,71406		
6,09570	$17,6$	1,56863	0,03161	1,55599
	$31,5$	1,12926		
3,68796	$17,5$	2,50472	0,07959	2,46492
	$30,7$	1,45403		
1,71767	$20,1$	5,14109	0,20220	5,56571
	$29,8$	3,17976		

Salpeter -				
$p$	$t$	$w$	$k$	$w$ bei $18^\circ$
18,91672	$19^\circ,3$	0,80979	0,01763	0,83271
	$25,8$	0,69517		
13,76472	$18,4$	1,09635	0,02478	1,10626
	$25,8$	0,91296		
10,48396	$17,9$	1,35427	0,03281	1,35099
	$26,7$	1,06557		
6,60789	$17,9$	1,95426	0,04705	1,94955
	$25,9$	1,57783		
3,39640	$19,2$	3,27317	0,04430	3,32633
	$26,1$	2,96749		
1,54518	$19,5$	6,36794	0,01016	6,38318
	$29,1$	6,27038		



ich endlich noch durch Multiplication mit 0,96793 auf die Jacobi'sche Widerstandseinheit zurückgeführt, welche Zahlen man dann nach Weber's elektrodynamischen Maafsbestimmungen S. 252 durch Multiplication mit  $598 \cdot 10^7 \frac{\text{Mm.}}{\text{sec.}}$

auf absolutes Maafs reduciren kann. Demnach bedeutet in der Tab. VII  $w$  den Leitungswiderstand einer Lösungsschicht von  $p$  Proc. Salzgehalt und von  $10^{\text{mm}}$  Länge,  $36^{\text{mm}}$  Breite,  $32^{\text{mm}}$  Höhe, ausgedrückt in Jacobi'schen Einheiten, bei der Temperatur  $t$ .

salzlösungen.

$l$ bei $18^\circ$	$l_1$	$w$ bei $30^\circ$	$l$ bei $30^\circ$	$l_1$
—	—	0,47913	—	—
—	—	0,40301	—	—
—	—	0,46124	—	—
1,4063	1,4011	0,51702	1,9342	1,9349
0,9621	0,9834	0,72455	1,3802	1,3692
0,6427	0,6229	1,17668	0,8498	0,8963
0,4057	0,3952	1,50974	0,6624	0,6017
0,1797	0,1937	3,13932	0,3185	0,3429

lösungen.

bei $18^\circ$	$l_1$	$w$ bei $26^\circ$	$l$ bei $26^\circ$	$l_1$
1,2009	1,1932	0,69164	1,4458	1,4338
0,9039	0,9133	0,90800	1,1013	1,1341
0,7397	0,7365	1,08854	0,9187	0,9101
0,5129	0,5006	1,57312	0,6357	0,6121
0,3006	0,2929	2,97192	0,3365	0,3278
0,1567	0,1680	6,30188	0,1587	0,1685

$k$  bezeichnet in vorstehender Tabelle die Abnahme des Leitungswiderstandes  $w$  für jeden Grad zwischen den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$ , vorausgesetzt, daß dieselbe der Temperatur proportional gehe. Diese Voraussetzung ist allerdings nach Hankel's Versuchen mit anderen Salzlösungen (diese Ann. Bd. 69, S. 255) nicht begründet, doch kann man wenigstens mit Hülfe von  $k$  die Correction finden, um die Werthe von  $w$  auf zwei in der Nähe von  $t_1$  und  $t_2$  liegende gemeinschaftliche Temperaturen reduciren, wie dies in der fünften und achten Spalte bei den Kochsalzlösungen für  $18^\circ$  und  $30^\circ$ , bei den Salpeterlösungen für  $18^\circ$  und  $26^\circ$  geschehen ist. Die umgekehrten Werthe derselben sind dann der Leitungsfähigkeit der Lösungen proportional und finden sich in der sechsten und neunten Spalte. Für sie habe ich Formeln von der Form  $l = a + bp + pc^2$  zu berechnen versucht und für Kochsalzlösungen bei  $18^\circ$  gefunden  $l = 0,007073 + 0,111696p - 0,00174975p^2$ , bei  $30^\circ$   $l = 0,104373 + 0,142395p - 0,0020465p^2$ , für Salpeterlösungen bei  $18^\circ$   $l = 0,060987 + 0,0701182p - 0,000542638p^2$ , bei  $26^\circ$   $l = 0,0208944 + 0,0974015p - 0,0012005p^2$ . Die darnach aus den Procentgehalten berechneten Werthe finden sich unter  $l_1$  in der siebenten und zehnten Spalte.

Ich weiß wohl, daß die aus den Beobachtungen hervorgehenden Werthe von  $l$  für verschiedene Procentgehalte verschiedenes Gewicht haben; denn erstlich konnten von den höheren Procentgehalten ihrer bessern Leitung wegen längere Flüssigkeitssäulen, bis  $\lambda = 60^{\text{mm}}$ , eingeschaltet werden, bei den niedrigsten mußte ich mich mit  $\lambda = 10^{\text{mm}}$  begnügen; zweitens betrug bei den höhern Procentgehalten die Differenz der Ausschläge der Tangentenbussole für die vorhin durch No. 5 und 6 bezeichneten Versuche etwa  $4^\circ$  bis  $6^\circ$ , bei den niedrigeren im geringsten Falle nur  $42'$  und in demselben Verhältniß war natürlich die Einstellung des Rheostaten bei jenen sicherer als bei diesen; drittens aber wurde allerdings dadurch, daß durchgängig die reciproken Werthe von  $w$  genommen wurden, das Gewicht der den niedrigen Procentgehalten zugehörigen Werthe von  $l$  ver-

hältnismäßig bedeutend erhöht. Allein in der Berechnung der Formeln habe ich auf solche Ungleichheit des Gewichts keine Rücksicht genommen, wohl wissend, daß obnehin die gefundenen Zahlen so subtiler Behandlung kaum werth sind. Wenn ich sie trotzdem von der Veröffentlichung nicht zurückhalte, so geschieht es einerseits in dem Glauben, daß Besseres über die von mir untersuchten Lösungen in diesem Umfange noch nicht existire, andererseits unter dem Vorbehalte, später bei einiger Veränderung des Apparats vielleicht vollkommenere Resultate zu erzielen.

Ich knüpfe noch einige Bemerkungen an die vorstehenden Beobachtungen und Rechnungen: Erstlich begegnet man in dem Verhältniß der beiden Coëfficienten  $b$  für die beiden verschiedenen Reihen von Salzlösungen bei der gleichen Temperatur von  $18^\circ$ , nämlich  $0,11170:0,07012=1,59:1$ , einer Zahl, welche sich von den bei Gelegenheit der specifischen Gewichte, der Ausdehnung durch die Temperatur und der Brechungsexponenten gefundenen und gegen Ende des dritten Paragraphs mit dem umgekehrten Verhältniß der Atomgewichte zusammengestellten nicht eben weit entfernt.

Zweitens findet man, daß der Leitungswiderstand der Kochsalzlösungen bei höheren Concentrationsgraden ein Minimum erreicht, von wo ab er bei wachsendem Procentgehalt wieder zunimmt; er ist am geringsten bei 24,4 Proc. beobachtet worden und steigt bei 25,9 Proc. fast wieder zu derselben Höhe, welche er schon bei 21 Proc. gehabt hatte; ein Umstand, den Hankel in ähnlicher Weise bei Zinkvitriollösungen bemerkt hat (Diese Ann. Bd. LXIX). Diefes ist auch der Grund, warum bei Berechnung der Formel die höheren Procentgehalte ausgeschlossen blieben. Für die Salpeterlösungen stellte sich etwas Aehnliches nicht heraus, obwohl bei  $18^\circ$  eine Lösung von 18,9 Proc. der gesättigten nahe ist. Drittens liegt es nahe, meine Resultate mit denen anderer Beobachter zu vergleichen. Edmond Becquerel (*Ann. de chim. et phys. Ser. III, T. XVII, p. 267* und diese Ann. Bd. LXX, S. 250) findet, daß die Widerstandsunterschiede von gleichartigen Salzlösungen ver-

schiedener Concentration im umgekehrten Verhältniß zu den Gewichten des aufgelösten Salzes stehen; ein Gesetz, welches gewifs nur oberfächlich die Natur der Sache ausdrückt; man sieht aus meinen Formeln, dafs allerdings der Coëfficient der ersten Potenz von  $p$  bedeutend vorwiegt, aber doch das Glied  $cp^2$  nicht zu entbehren war, und doch haben solche, augenfällig vorhandene, Abweichungen von jenem Gesetz, wie die in Bezug auf die stärkeren Concentrationsgrade der Kochsalzlösungen eben erwähnte, auf die Rechnung nicht einmal influirt. Ferner giebt Horsford (diese Ann. Bd. LXX, S. 238), den Widerstand des Neusilbers = 1 gesetzt, den einer Kochsalzlösung von 27,6<sup>gr</sup> auf 500 CC. Wasser auf 577100, für 21,3<sup>gr</sup> in 550 CC. Wasser auf 769460, für 10,65 in 500 CC. Wasser auf 1488200, endlich für 5,325 in 500 CC. Wasser auf 2750560 an. Nach Buff, auf dessen Autorität sich Horsford bezieht, ist der Widerstand des chemisch reinen Kupfers 1,048, der des Neusilbers 12,4041, wenn man den des Silbers = 1 setzt, daher man durch diese Zahlen Horsford's Angaben auf Kupfer zurückführen kann. Die Temperatur betreffend, sagt Horsford im Allgemeinen über alle von ihm untersuchten Flüssigkeiten, sie habe sich immer zwischen 18° und 20° gehalten. Ich habe nun jene Angaben über den Salzgehalt der Lösungen auf Procente nach dem von mir befolgten Princip umgerechnet und nach meiner Formel die Leitungsfähigkeit der nämlichen Lösungen = 0,54348, 0,43425, 0,23225, 0,12286 gefunden. Der Jacobi'sche Etalon besteht aus 25 engl. russ. Fufs = 7,61975<sup>m</sup> Kupferdraht von 0,02625 Zoll = 0,667<sup>mm</sup> Dicke, während die 10<sup>mm</sup> lange Schicht meiner Lösungen einen Querschnitt von 36,32  $\square^{mm}$  hatte; multiplicirt man daher die reciproken Werthe der eben genannten Leitungsfähigkeiten durch  $\frac{761,975 \cdot 36 \cdot 32}{\pi \cdot 0,3335^2}$ , so hat man die Widerstände der Lösungen, den des Kupfers = 1 gesetzt. Eine Zusammenstellung der Werthe von Horsford und mir ergibt demnach

	Horsford	Schmidt	Verhältniß beider Zahlen.
5,231 Proc.	6829200	4626800	1,48:1
4,096 "	9105000	5790300	1,57:1
2,085 "	17615000	10822000	1,61:1
1,054 "	32548000	20466000	1,59:1

dafs ich durchgängig kleinere Widerstände finde, kann den doppelten Grund haben, dafs schwerlich alles Neusilber einen gleichen Widerstand besitzen wird, und doch wurde vorhin zur Reduction der Horsford'schen Angaben der von Buff gefundene Coëfficient gebraucht, und dafs das von Jacobi zu seinem Etalon benutzte Kupfer nicht den Widerstand gehabt haben wird, wie ihn Buff für chemisch reines Kupfer fand; Buff giebt selbst den des käuflichen Kupfers zu 1,227 und 1,579 an, während der des chemisch reinen 1,048 ist, und Jacobi sagt in dem Begleitschreiben an Poggendorff, mit welchem er seinen Etalon letzterem übersandte und welches in Weber's elektrodynamischen Maafsbestimmungen abgedruckt ist, nicht, dafs sein Draht aus chemisch reinem Kupfer bestehe. Unter einander sind beide Reihen gut vergleichbar, wie namentlich aus den drei letzten hervorgeht, von denen Horsford immer die folgende durch doppelte Verdünnung der vorhergehenden dargestellt hat. Das aber ist eben der Vorthail des absoluten Widerstandsmaafses, dafs man über die Zweifel an der chemischen Reinheit des Grundmaafses hinweggehoben ist. Dafs die Breite des Kastens bei mir die der Platten um 2<sup>mm</sup> übertraf, kann höchstens ein unbedeutender Nebengrund seyn, denn selbst wenn man die Flüssigkeit in der vollen Breite des Kastens von 38<sup>mm</sup> als leitende Schicht annähme, so würde der Leitungswiderstand nur um 5 Proc. gröfser erscheinen.

§. 5. Ueber das galvanische Polarisationsvermögen der Kochsalz-  
lösungen und Salpeterlösungen.

Nachdem bereits im vorigen Paragraph der Gang der Untersuchung über das galvanische Polarisationsvermögen

der Lösungen auseinander gesetzt worden ist, erübrigt es hier die Resultate derselben kurz zusammenzustellen. Nachfolgende Tabelle VIII enthält die Stärke der Polarisation  $\alpha$ , gemessen nach der Jacobi'schen Widerstandseinheit für

Tabelle VIII. Koch -				
$p$	$t$	$v$	$i$	$\alpha$
25,87580	16°,5	42° 42'	0,923	0,969
		30 54	0,598	0,955
		18 33	0,335	0,736
		15 51	0,284	0,735
24,40329	18 ,6	49 9	1,156	1,096
		35 54	0,724	1,005
		21 48	0,400	0,776
		17 51	0,322	0,852
17,01737	18 ,7	45 33	1,019	1,137
		34 9	0,678	1,017
		18 27	0,334	0,835
		15 0	0,268	0,926
10,45247	18 ,1	39 24	0,821	1,287
		29 27	0,565	1,187
		15 27	0,276	0,927
		13 36	0,242	0,977
6,09570	17 ,6	31 39	0,616	1,269
		23 54	0,443	1,345
		12 30	0,222	0,768
		11 15	0,199	0,692
3,68796	17 ,5	23 45	0,440	0,980
		19 15	0,349	0,966
		12 9	0,215	0,666
		10 36	0,187	0,710

Salpeter -				
$p$	$t$	$v$	$i$	$\alpha$
18,91672	19°,3	40° 30'	0,854	1,449
		27 51	0,528	1,496
		17 3	0,307	1,380
		14 33	0,260	1,338

die Lösungen vom Procentgehalt  $p$  bei je zwei Temperaturen  $t$  und für je vier Stromintensitäten  $i$ , welche letztere durch die Ausschläge  $v$  der Tangentenbussole gemessen und deren trigonometrische Tangenten proportional gesetzt waren.

## salzlösungen.

$t$	$v$	$i$	$x$
29°,3	43° 48'	0,959	0,883
	31 57	0,624	0,869
	21 36	0,396	0,635
	18 54	0,342	0,521
29 ,5	54 42	0,412	0,985
	38 15	0,788	0,874
	27 9	0,513	0,683
	21 15	0,389	0,751
29 ,2	50 48	1,226	1,044
	36 48	0,748	0,889
	22 0	0,404	0,751
	18 15	0,330	0,762
30 ,4	46 24	1,050	1,016
	34 48	0,695	0,861
	20 3	0,365	0,660
	17 18	0,312	0,606
31 ,5	38 54	0,807	0,965
	30 24	0,587	0,790
	17 15	0,311	0,524
	15 18	0,274	0,519
30 ,7	31 45	0,619	1,113
	23 36	0,437	1,126
	17 36	0,317	0,832
	14 48	0,264	0,873

## lösungen.

$t$	$v$	$i$	$x$
25°,8	41° 36'	0,887	1,234
	28 54	0,552	1,242
	18 30	0,335	1,155
	15 45	0,282	1,097

$p$	$t$	$v$	$i$	$z$
13,76472	18 ,4	35 42	0,717	1,359
		25 27	0,478	1,403
		13 30	0,240	1,264
		11 57	0,212	1,228
10,48396	17 ,9	31 51	0,618	1,330
		23 9	0,428	1,368
		13 30	0,240	1,226
		11 45	0,208	1,223
6,60789	17 ,9	26 3	0,489	1,246
		19 42	0,358	1,308
		10 9	0,179	1,103
		9 6	0,160	1,097
3,39640	19 ,2	16 18	0,292	1,068
		14 9	0,252	1,011
		9 51	0,174	1,053
		8 54	0,157	1,027

Um einen bequemen Ueberblick über die Zahlen der vorstehenden Tabelle, die sich nicht wohl arithmetisch in Formeln vereinigen ließen, zu gewähren, habe ich den Gang der Erscheinungen graphisch, und zwar für die Kochsalzlösungen durch Fig. 40, Taf. III (mit Ausschluss der Lösung von der höchsten Concentration, die von der nächstfolgenden nur sehr wenig verschieden war) für die Salpeterlösungen durch Fig. 41, Taf. III dargestellt. Die Abscissen dieser Curven bedeuten die Stromintensität  $i$ , die Ordinaten die zugehörige Polarisation.

Man sieht im allgemeinen, wie mit abnehmender Stromintensität sich die GröÙe der Polarisation vermindert, was von Buff (diese Ann. Bd. LXXIII, S. 496) für verdünnte Schwefelsäure als Leitungsflüssigkeit bereits nachgewiesen worden ist. Doch erscheint bei den Salzlösungen der Verlauf nicht so einfach, indem namentlich bei den stärkeren Kochsalzlösungen (bis zu 10 Proc.) sich das Polarisationsvermögen zuletzt mit abnehmender Stromintensität wieder vernebrt, nachdem es vorher allmählich gesunken war, und



<i>t</i>	<i>v</i>	<i>i</i>	<i>z</i>
25 ,8	36 30	0,740	1,211
	26 45	0,504	1,166
	15 24	0,275	1,024
	13 9	0,234	1,009
26 ,7	32 18	0,632	1,192
	23 54	0,443	1,159
	15 51	0,284	1,013
	13 57	0,248	0,967
25 ,9	26 18	0,494	1,219
	21 15	0,389	1,119
	12 24	0,220	0,884
	11 15	0,199	0,848
26 ,1	19 6	0,346	0,974
	15 18	0,274	1,013
	11 3	0,195	1,030
	9 45	0,172	1,025

indem andererseits für die Salpeterlösungen das Polarisationsvermögen sich anfänglich mit abnehmender Stromintensität einigermaßen steigert, um erst nachher rascher zu sinken.

In Betreff des Polarisationsvermögens gleichartiger Salzlösungen von verschiedener Concentration läßt sich sagen, daß für Kochsalzlösungen dasselbe im allgemeinen mit abnehmender Concentration zunehme, während es für Salpeterlösungen im Gegentheil mit der Concentration zunimmt.

Durch die Temperatur wird das Polarisationsvermögen vermindert, wie dies Poggendorff (diese Ann. Bd. LXI, S. 612) mit Benutzung der Wippe bereits gezeigt hat. Ich habe für die höhern Temperaturen nur die Curven der je zwei höchsten Concentrationen verzeichnet, weil die Linien sich zum Theil gekreuzt und das Bild dadurch an Uebersichtlichkeit verloren haben würde.

Das Verhältniß des Polarisationsvermögens für die beiden Arten von Salzlösungen läßt sich nach Vorstehendem nur ganz ungefähr angeben. Nimmt man aus je 4 einer

gewissen Lösung zugehörigen Werthe von  $z$  das Mittel, und wieder das Mittel für diese Zahlen innerhalb der gleichartigen Salzlösungen, so findet man für die Kochsalzlösungen bei etwa  $18^\circ$  den Werth 0,9458, für die Salpeterlösungen aber bei derselben Temperatur 1,2489, das Verhältniß beider Zahlen 1:1,32, das Verhältniß ihrer Quadrate 1:1,743.

### III. *Ueber die niobsauren Salze;* *von Heinr. Rose.*

Die Niobsäure hat in ihrem Verhalten gegen Basen eine so auffallende Aehnlichkeit mit der Tantalsäure, daß ich bei der Beschreibung der niobsauren Salze minder ausführlich zu seyn brauche. Es sind die niobsauren Alkalien nicht in allen Beziehungen so vielfältig untersucht worden, wie die tantalsaurigen Alkalien, doch gewiß hinreichend, um die Eigenschaften der Niobsäure dadurch hinlänglich kennen zu lernen.

#### Niobsäurehydrat.

Wie mit der Tantalsäure ist auch die Niobsäure mit dem Wasser nur durch schwache Verwandtschaft verbunden; der Wassergehalt des Niobsäurehydrats weicht bei den verschiedenen Untersuchungen mehr von einander ab, wie der im Tantalsäurehydrat.

Die meisten Versuche wurden mit dem Hydrate angestellt, das durch Zersetzung des Niobchlorids durch Wasser erhalten worden war. Es unterscheidet sich dieses von dem, welches man aus einer Niobsäure erhält, welche mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzt worden ist, wenn man dasselbe auch von aller Schwefelsäure befreit hat, wesentlich dadurch, daß es schon bei schwachem Rothglühen, wenn das Wasser aus ihm entweicht, eine starke Lichterscheinung zeigt, die bei den verschiedenen Versuchen

mehr oder minder glänzend ist, was vielleicht von dem längeren oder minder langen Trocknen oder auch davon abhängt, daß das Hydrat mit kochendem Wasser oder mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen worden ist.

Die Resultate der verschiedenen Versuche über den Wassergehalt des Niobsäurehydrats, bei denen dasselbe so lange bei 100° C. getrocknet wurde, bis es keine Gewichtsveränderung mehr erlitt, sind folgende:

	I.	Sauerstoff.	II.	Sauerstoff.
Niobsäure	92,55	22,84	92,96	22,94
Wasser	7,45	6,62	7,04	6,26
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	
	III.	Sauerstoff.	IV.	Sauerstoff.
Niobsäure	93,06	22,97	93,13	22,98
Wasser	6,94	6,17	6,87	6,11
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	
	V.	Sauerstoff.	VI.	Sauerstoff.
Niobsäure	92,62	22,86	93,10	22,98
Wasser	7,38	6,56	6,90	6,13
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	
	VII.	Sauerstoff.	VIII.	Sauerstoff.
Niobsäure	93,27	23,02	93,19	23,00
Wasser	6,73	5,98	6,81	6,05
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	
	IX.	Sauerstoff.	X.	Sauerstoff.
Niobsäure	91,64	22,62	90,99	22,46
Wasser	8,36	7,43	9,01	8,09
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	
	XI.	Sauerstoff.	XII.	Sauerstoff.
Niobsäure	89,94	22,20	90,99	22,46
Wasser	10,06	9,41	9,01	8,09
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	
	XIII.	Sauerstoff.	XIV.	Sauerstoff.
Niobsäure	90,39	22,31	90,71	22,39
Wasser	9,61	8,54	9,29	8,25
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	

Es wäre unpassend, aus diesen zum Theil sehr abweichenden Resultaten einen Schlufs auf die Zusammensetzung des Niobsäurehydrats zu thun. Im Allgemeinen ist verhältnißmäfsig zu dem kleineren Atomgewicht der Niobsäure in dem Hydrate der Tantalsäure mehr Wasser enthalten. Die Resultate der ersten 8 Versuche weisen auf ein Hydrat hin, in welchem der Sauerstoff der Säure drei und ein halb so grofs wie der des Wassers ist, und das daher die unwahrscheinliche Zusammensetzung  $4\text{H} + 7\text{Nb}$  hat.

Das specifische Gewicht des Hydrats der Niobsäure, das aus dem Chloride dargestellt worden, wurde zu 4,558 bestimmt. Als es darauf bei gelinder Rothgluth geglüht worden war, dafs die Feuererscheinung sich zeigte, hatte die Niobsäure die Dichtigkeit von 5,900.

Der Wassergehalt des Hydrats scheint fortzugehen, ehe die Feuererscheinung sich zeigt. Bei dem Hydrate des Versuchs I hatte dasselbe bei  $130^{\circ}\text{C}$ . 0,5 Proc.; bei  $210^{\circ}\text{C}$ . 4,05 Proc. und bei  $360^{\circ}\text{C}$ . 5,92 Proc. Wasser verloren, also den allergrößten Theil. Weiter konnte die Temperatur natürlich nicht beobachtet werden.

Das Hydrat der Niobsäure, welches durch Schmelzen derselben mit saurem schwefelsaurem Kali, und nachheriger Behandlung mit Wasser erhalten worden, enthält eine ähnliche Menge von Wasser. Es wurde so lange erst mit Wasser gekocht, und dann mit heifsem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr auf Baryterdesalze reagierte, und sodann auf dem Filtrum mit verdünntem Ammoniak übergossen. Nachdem es bei  $100^{\circ}\text{C}$ . lange getrocknet, enthielt es im Hundert:

		Sauerstoff.
Niobsäure	91,65	22,62
Wasser	8,35	7,42
	<u>100,00.</u>	

Es ist indessen zu bemerken, dafs das bei  $100^{\circ}\text{C}$ . getrocknete Hydrat noch etwas Ammoniak enthielt, und beim Glühen deutlich nach Ammoniak roch.

Beim Glühen zeigt, wie schon bemerkt, dieses Hydrat keine Feuererscheinung.

Das Niobsäurehydrat ist ein guter Leiter der Elektrizität.

#### Niobsaures Kali.

Das Hydrat der Niobsäure ist in einer Lösung von Kalihydrat durchs Erhitzen fast ganz löslich. Die Lösung giebt mit Chlorwasserstoffsäure einen dicken Niederschlag. Von einer Lösung von kohlensaurem Kali wird vom Niobsäurehydrat nur etwas durchs Kochen gelöst; ich habe aber schon oben bemerkt, daß das Niobchlorid in weit größerer Menge von der Lösung des kohlensauren Kalis gelöst wird.

Niobsäure mit Kalihydrat zusammengeschmolzen löst sich darin vollständig auf. Die geschmolzene Masse ist auch im Wasser ganz auflöslich, in welchem Verhältniß auch Kali hinzugefügt worden ist; gewöhnlich bleibt indessen etwas Silber zurück, da das Schmelzen im Silbertiegel stattfinden mußte.

Es ist mir nicht gelungen ein reines niobsaures Kali darzustellen. Durch Abdampfen der Lösung erhielt ich oft ein krystallisirtes Salz, das aber nach dem Trocknen zwischen Fließpapier mit Säuren stark brauste, und neben niobsaurem Kali viel kohlensaures Kali enthielt, von welchem es nicht getrennt werden konnte.

Schmelzt man Niobsäure mit kohlensaurem Kali beim Rothglühen, so ist die geschmolzene Masse gewöhnlich in Wasser ganz löslich; nur wenn eine zu geringe Hitze gegeben wird, bleibt etwas ungelöst, was aus einem sauren niobsauren Kali besteht.

Die Auflösungen der Niobsäure in Kalihydrat und namentlich im kohlensauren Kali unterscheiden sich von denen der Tantalsäure in diesem Alkali dadurch sehr wesentlich, daß sie auch in verdünnten Lösungen durchs Kochen nur wenig zersetzt werden, und kein oder nur wenig saures unlösliches Salz fallen lassen, während dieß bei den

Lösungen des tantalsauren Kalis in einem hohen Grade der Fall ist. Man kann die Lösung des niobsauren Kalis in kohlensaurem Kali lange kochen und fast bis zur Trockniss abdampfen; man erhält nach dem Zusatz von Wasser nur einen geringen unlöslichen Rückstand, während man aus der Lösung des tantalsauren Kalis durch längeres Kochen die Tantalsäure gänzlich als saures unlösliches Salz abscheiden kann.

Das Verhalten der Lösung des niobsauren Kalis zur Kohlensäure unterscheidet dieselbe ebenfalls bedeutend von der des tantalsauren Kalis. Während man durch einen Strom von Kohlensäuregas aus dieser die Tantalsäure sehr leicht und bald vollständig als saures Salz abscheiden kann, wird die des niobsauren Kalis dadurch nicht getrübt, wenigstens nicht Anfangs, und es findet in dieser Hinsicht ein sehr bemerkenswerther Unterschied statt. Erst nach sehr langer Zeit, gewöhnlich erst nach zwei Tagen scheidet sich die Niobsäure durch die Kohlensäure aus, wenn diese immer anhaltend durch die Lösung geleitet wird. Der Niederschlag ist sehr voluminös und gallertartig; die Flüssigkeit läuft sehr langsam durchs Filtrum ab. Sie enthält noch etwas Niobsäure, die aber durch kein ferneres Durchleiten des Kohlensäuregases zu fällen ist.

Der gallertartige Niederschlag löst sich noch feucht leicht in einer heißen Lösung von Kalihydrat und gewöhnlich vollständig auf. Durch eine Lösung von kohlensaurem Kali wird indessen auch durchs Kochen keine vollständige Lösung bewirkt; eben so wenig wie durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron. Von Ammoniakflüssigkeit wird von der feuchten Fällung eine geringe Menge gelöst.

Wird der getrocknete Niederschlag geglüht, so verliert er Wasser. Die geglühten Stücken zeigen einen starken Glanz. Nach dem Glühen brausen sie nicht im Mindesten mit Säuren. Die Verbindung wurde durchs Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak zersetzt. Es geschah dieß indessen zu einer Zeit, wo ich noch nicht wufste, daß die Niobsäure durchs Schmelzen damit etwas verändert wird.

Die Zusammensetzung des Niederschlags von verschiedenen Bereitungen war nach dem Trocknen bei 100° C. im Hundert folgende.

	I.	II.	III.
Niobsäure	92,68	81,46	81,74
Kali		12,22	11,63
Wasser	7,32	6,06	6,06
	100,00	99,74	99,43.

Der Wassergehalt im Versuche I ist ein wenig zu groß ausgefallen, weil die Substanz beim Glühen decrepitirte, wodurch bei aller Vorsicht ein kleiner Verlust entstand.

Der Sauerstoffgehalt in der Niobsäure in den beiden Versuchen II und III ist 20,10 und 20,17; der des Kalis 2,07 und 1,94. Die Zusammensetzung der Verbindung ist daher  $\text{K} + 5\text{Nb} + 2\text{H}$ . Ob diese Verbindung, wobei auch zu bemerken ist, daß aus dem oben angeführten Grunde die Menge der Säure um etwas zu geringe ausgefallen ist, eine bestimmte oder eine Mengung ist, lasse ich dahin gestellt.

Wenn man die Niobsäure mit kohlensaurem Kali mengt, und das Gemenge bis zum Glühen erhitzt, so wird Kohlensäure ausgetrieben, und niobsaures Kali gebildet. Es wurden einige Versuche angestellt, um die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, welche aus dem Alkali durch die Niobsäure ausgetrieben wird.

I. 4,743 Grm. kohlensaures Kali mit 0,616 Grm. Niobsäure im Platintiegel so lange zusammengeschmolzen, bis durch erneute Schmelzungen keine Gewichtsverminderung mehr erfolgte, wogen 5,103 Grm. Es waren also 0,256 Grm. Kohlensäure verjagt worden.

II. 6,354 Grm. kohlensaures Kali mit 0,685 Grm. Niobsäure zusammengeschmolzen, wogen endlich 6,722 Grm. Die Menge der entwichenen Kohlensäure beträgt daher 0,317 Grm.

Die Schmelzungen geschahen über einer Lampe, deren Wirkung durch ein Gebläse etwas verstärkt wurde. Die

Niobsäure löst sich beim Schmelzen sehr leicht im kohlen-sauren Kali auf, und giebt eine klare Flüssigkeit. Beim jedesmaligen Erkalten der geschmolzenen Masse zeigt sich ein starkes Spratzen; der geschmolzene Kuchen zeigt nach dem Erkalten keine ebene Oberfläche.

Die Resultate beider Versuche stimmen nicht mit ein-ander überein. Im ersten Versuche verhält sich der Sauerstoff der Niobsäure zum Sauerstoff der fortgegangenen Kohlensäure wie 0,152:0,186 oder wie 1:1,22. Im zweiten Versuche hingegen sind diese Sauerstoffmengen 0,169 und 0,230 und sie verhalten sich wie 1:1,36.

Im ersten Versuche ist daher eine Verbindung von Niobsäure und Kali entstanden, deren Zusammensetzung durch  $6\text{K} + 5\text{Nb}$  ausgedrückt werden kann; im zweiten hingegen eine Verbindung, welche sich der Zusammensetzung  $7\text{K} + 5\text{Nb}$  nähert.

Jedenfalls hat sich in beiden Fällen wohl  $\text{K Nb}$  erzeugt, das durch längeres Schmelzen noch etwas basischer wurde.

#### Niobsaures Natron.

Es ist dies das wichtigste Salz der Niobsäure, weil es, wenn man einige Vorsicht anwendet, von bestimmter Zusammensetzung, und von krystallinischer Structur erhalten werden kann, so dafs es von den auflöslichen Salzen der Niobsäure allein nur zur Darstellung der unlöslichen Verbindungen angewandt werden darf.

Im neutralen Zustand erhält man das niobsaure Natron auf eine ähnliche Weise wie das tantalsaure Natron, mit welchem es viele Aehnlichkeit hat.

Bringt man gegläute Niobsäure in schmelzendes Natronhydrat, so zeigt sich dabei eine ähnliche Feuererscheinung wie bei der Behandlung der Tantalsäure mit Natronhydrat. Die geschmolzene Masse ist nicht klar, sondern es bildet sich niobsaures Natron, das im überschüssigen Natronhydrat durchs Schmelzen nicht löslich ist.

Bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Was-



ser zeigen sich ganz dieselben Erscheinungen wie bei der Lösung des tantalsauren Natrons, wenn dasselbe durch Schmelzen der Säure mit Natronhydrat erhalten worden ist. Das niobsaure Natron ist in einer Lösung von Natronhydrat und von kohlensaurem Natron ebenso unlöslich wie das tantalsaure Natron.

Nach Behandlung mit Wasser wurde die Lösung vom Ungelösten getrennt, und dieses mit kaltem Wasser etwas abgespült, sodann mit heißem Wasser übergossen, worin es sich vollständig löste. Die Lösung wurde unter der Luftpumpe über Schwefelsäure abgedampft, und das abgeschiedene krystallinische Salz zwischen Fließpapier trocken geprefst.

Es löst sich dieses Salz vollständig schon in Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf. Es sind 460 bis 570 Theile von Wasser von 20° C. Temperatur nöthig, um einen Theil des Salzes aufzulösen. Das niobsaure Natron hat also eine ähnliche Löslichkeit wie das tantalsaure Natron. Durchs Kochen von einer halben Stunde trübt sich die Auflösung nicht, selbst wenn man noch die doppelte Menge des Wassers hinzugefügt hat, als zur Lösung nothwendig ist. Im kochenden Wasser ist das Salz löslicher als das tantalsaure Natron. Ein Theil erfordert 103 Theile Wasser von 100° C. zur Lösung.

Die Lösung des niobsauren Salzes reagirt auf Lackmuspapier alkalisch.

1,6114 Grm. des Salzes wurden in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Der Niederschlag des niobsauren Quecksilberoxyduls wurde mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen, und nach dem Trocknen geglüht. Er hinterließ 0,925 Grm. Niobsäure. Aus der von der Fällung filtrirten Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber entfernt, und nach Behandlung mit Schwefelsäure 0,504 Grm. schwefelsaures Natron daraus erhalten. Im Hundert besteht daher das Salz aus:

		Sauerstoff.
Niobsäure	57,43	14,17
Natron	13,65	3,50
Wasser	28,92	25,71
	<u>100,00.</u>	

Die Verbindung ist daher  $\text{Na} + 2\text{Nb} + 7\text{H}$  und vollkommen ähnlich dem auf ähnliche Weise dargestellten tantal-sauren Natron zusammengesetzt.

Da bei dieser Analyse der Sauerstoffgehalt des Natrons ziemlich genau ein Viertel von dem der Niobsäure ist, so kann das Resultat als eine Bestätigung des Atomgewichts des Niobs gelten, wie ich es früher angegeben habe. Wir werden weiter unten sehen, daß dies auch bei den anderen neutralen niobsauren Salzen, namentlich bei dem niobsauren Silberoxyde der Fall ist.

Man erhält dieses Salz im krystallinischen Zustande auch von einem anderen Wassergehalte, und zwar mit fünf Atomen.

1,110 Grm. dieses Salzes wurden nach der Lösung in Wasser durch Schwefelsäure zersetzt. Es wurden erhalten 0,399 Grm. schwefelsaures Natron und 0,700 Grm. Niobsäure. Das Salz bestand also im Hundert aus:

		Sauerstoff.
Niobsäure	63,06	15,56
Natron	15,77	4,05
Wasser (als Verlust)	21,17	18,81
	<u>100,00.</u>	

Nicht der ganze Wassergehalt dieses Salzes ist mit gleicher Stärke gebunden. 1,185 Grm. von demselben Salze verloren bei  $100^{\circ}\text{C}$ . getrocknet 0,208 Grm. Wasser. Der Rückstand von 0,977 Grm. wog nach dem Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak 0,952 Grm. und nach der Behandlung mit Wasser 0,862 Grm. Der wäßrige Auszug gab mit Chlorwasserstoffsäure noch 0,023 Grm. Niobsäure und 0,078 Grm. Chlornatrium, die 0,071 Grm. kohlensauren Natron entsprechen. Die mit Wasser ausgezogene Verbindung mit saurem schwefelsauren Kali geschmol-

zen, lieferte 0,726 Grm. Niobsäure, und enthielt daher 0,142 Grm. Natron. Nach dieser Untersuchung ist also die Zusammensetzung des Salzes:

		Sauerstoff.
Niobsäure	63,21	15,596
Natron	15,53	3,98
Wasser	21,26	18,90
	<u>100,00.</u>	

Der Anschufs dieses Salzes hat also nach diesen beiden Untersuchungen die Zusammensetzung  $\text{Na} + 2\text{Nb} + 5\text{H}$ .

Von den fünf Atomen Wassers gehen vier Atome bei  $100^\circ \text{C}$ . fort, das fünfte Atom aber erst beim Glühen, wobei aber, nachdem es vorher sich mit Natron zu Natronhydrat verbunden hat, dieses wenn das Glühen in einer Atmosphäre von Kohlensäure geschieht, sich in kohlensaures Natron verwandelt.

Wenn man Niobsäure mit kohlensaurem Natron zusammenschmilzt, so bildet sich je nach der Hitze, welche man beim Schmelzen anwendet, ein saures Natronsalz, aber auch neben diesem das neutrale Salz. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sich nur das überschüssige kohlensaure Natron auf, in welchem das niobsaure Natron eben so unlöslich ist, wie im Natronhydrat. Wäscht man dann den Rückstand mit kaltem Wasser aus, so bleibt das unlösliche saure Natronsalz zurück. Das neutrale Salz aber scheidet sich krystallinisch ab, wenn die Lösung desselben in die Lösung des kohlensauren Natrons getropfelt wird, die zuerst abfiltrirt worden.

Ich muß bemerken, daß diese Lösung des kohlensauren Natrons immer Natronhydrat enthält, und daher mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd keinen weissen, sondern einen braunen Niederschlag giebt. Wir werden weiter unten sehen, daß sich beim Schmelzen ein basisches niobsaures Natron bildet, das bei der Lösung in Wasser sich in neutrales Salz und in Natronhydrat zersetzt.

Das abgesetzte neutrale Salz wurde mit wenigem kaltem Wasser abgespült, und bei 100° C. getrocknet. Es verlor seinen Wassergehalt bis auf 1 Atom Wasser. Nach dem Trocknen löste es sich nicht mehr ganz klar, sondern milchicht in Wasser auf.

Ein anderer Theil desselben Salzes wurde nur über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verlor, wodurch es 3 Atome Wasser behielt.

Die Resultate der beiden Analysen sind folgende:

	I.	Sauerstoff	II.	Sauerstoff.
Niobsäure	76,38	18,85	68,14	16,81
Natron	17,89	4,59	16,71	4,29
Wasser (als Verlust)	5,73	5,09	15,15	13,47
	100,00		100,00	

Ganz genau sind diese Resultate nicht. Die Niobsäure wurde bei der Untersuchung durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak abgeschieden. Es geschah dieß zu einer Zeit, als ich noch nicht wufste, daß dadurch die Niobsäure zum Theil in Unierniobsäure verwandelt wird. Der Gehalt an Niobsäure müßte also um ein wenig vermehrt, der des Wassers um eben so viel vermindert werden, wodurch sich dann ergeben würde, daß das neutrale Salz mit etwas von einem sauren Salze verunreinigt war.

Das saure Salz kann nämlich in Wasser auflöslich seyn und durch Abdampfen bei gelinder Hitze erhalten werden. Aber immer hat dieses saure Salz eine Neigung sich in ein noch saureres unlösliches Salz zu verwandeln, besonders wenn es bei starker Hitze abgedampft wird.

Um diese Salze zu erhalten, wurde Niobsäure mit kohlensaurem Natron geschmolzen, die geschmolzene Masse mit kaltem Wasser übergossen, und das überschüssige kohlensaure Natron und das Natronhydrat abfiltrirt. Der Rückstand in Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandelt, hinterließ ein saures unlösliches Salz, und es löste sich ein saures Salz auf, dessen Lösung bei einer Temperatur, bei welcher sie nie zum Kochen kommen konnte, abgedampft

wurde. Die Abscheidung geschah dann oft plötzlich, das Abgeschiedene konnte aber in lauwarmem Wasser wiederum aufgelöst werden. Es wurden zwei Anschüsse von diesem löslichen Salze untersucht. Beide waren bei 100° getrocknet worden.

	I. Anschufs.	Sauerst.	II. Anschufs.	Sauerst.
Niobsäure	80,70	20,17	76,67	18,92
Natron	11,12	2,95	11,40	2,92
Wasser (als Verlust)	8,18	7,27	11,93	10,60
	100,00		100,00	

Es ist bemerkenswerth, dafs der zweite Anschufs weniger Niobsäure im Verhältnifs zum Natron hat, als der erste. Beide übrigens sind offenbar keine Verbindungen mit bestimmten einfachen Verhältnissen, sondern Mengungen. Das Salz des zweiten Anschusses nähert sich übrigens der Zusammensetzung  $\text{Na} + 3\text{Nb} + 3\text{H}$ . Es ist auch hier zu bemerken, dafs die Menge der Niobsäure um etwas zu geringe angegeben ist, weil die Trennung vom Natron vermittelt Schmelzens mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschah.

Die Resultate von zwei Analysen desselben Anschusses, der auf eine ganz ähnliche Weise erhalten, und wobei, nachdem sie bei 100° C. getrocknet, der Wassergehalt durchs Glühen bestimmt wurde, waren folgende:

	I.	Sauerst.	II.	Sauerst.
Niobsäure	83,19	20,53	83,75	20,67
Natron	10,64	2,73	10,10	2,59
Wasser	5,07	4,51	5,75	5,11
	98,90		99,60	

Aber auch bei diesen Analysen ist, weil dabei saures schwefelsaures Ammoniak angewendet worden war, der Gehalt der Niobsäure etwas zu gering.

Das saure niobsaure Natron, das bei Behandlung der geschmolzenen Masse und Auflösung des auflöslichen sauren Salzes ungelöst zurückbleibt, ist ein fast wasserfreies saures niobsaures Natron, das bei ganz verschiedenen Bereitungen folgende Zusammensetzung hat:

	I.	Sauerst.	II.	Sauerst.
Niobsäure	88,02	21,72	88,81	21,92
Natron	12,20	3,13	11,64	2,99
	<u>100,22</u>		<u>100,45</u>	

Diese Verbindungen waren erst bei 100° C. getrocknet und dann geglüht worden. Der Glühverlust, der in Wasser bestand, betrug bei beiden Analysen nur 0,45 und 0,58 Proc. Wasser.

Die Verbindung von einer dritten Bereitung war aber im Hundert zusammengesetzt aus:

		Sauerstoff.
Niobsäure	85,49	21,10
Natron	14,09	3,62
	<u>99,58</u>	

Diese Verbindung gab nach dem Trocknen bei 100° C. nur einen Glühverlust von 0,05 Proc. Man sieht also, daß die unlöslichen sauren Verbindungen der Niobsäure mit dem Natron wasserfrei genannt werden können.

In allen diesen ist die Menge der Niobsäure etwas zu gering, da in ihnen die Trennung der Niobsäure von dem Natron durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak bewirkt wurde. Es scheint indessen, daß sie wesentlich aus  $\text{Na} + 3\text{Nb}$  bestehen. Dieser Zusammensetzung nähert sich besonders die letzte Verbindung, während die der beiden ersten mehr durch  $2\text{Na} + 7\text{Nb}$  ausgedrückt werden kann, was keiner Verbindung nach einem bestimmten einfachen Verhältnisse entspricht.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß man das neutrale niobsaure Natron besonders nur erhält, wenn man die Säure mit Natronhydrat zusammenschmelzt. Nicht ganz so rein stellt man es dar, wenn man Niobsäure bei starker Hitze mit kohlsaurem Natron zusammenschmelzt, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, und die kalte Lösung des niobsauren Natrons mit der zuerst abfiltrirten des kohlsauren Natrons zusammenbringt. Behandelt man die Lösung dieses niobsauren Natrons für sich, und dampft

sie ab, auch bei gelinder Hitze, so erhält man nur saure Salze.

Durch den Einfluss der Kohlensäure auf eine Lösung von niobsaurem Natron wird eine Verbindung erhalten, die weit weniger Alkali enthält, als die, welche aus der Lösung des niobsauren Kalis durch Kohlensäure gefällt wird. Die Lösung des niobsauren Natrons wurde verdünnt angewandt, und als durch dieselbe ein Strom von Kohlensäuregas hindurchgeleitet wurde, war selbst nach zehnstündigem Durchleiten noch keine Trübung entstanden; diese trat erst nach 13stündigem Durchströmen ein, war aber dann noch sehr schwach, vermehrte sich aber durch längeres Durchleiten, und als noch während 3 Tage damit fortgefahren wurde, war alle Niobsäure gefällt, und eine Fällung von sehr gallertartiger Beschaffenheit entstanden, die mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgewaschen wurde. Nach dem Trocknen nahm der Niederschlag ein sehr geringes Volumen ein, und ähnelte dem getrockneten Eiweiss.

0,888 Grm. des bei 100° C. getrockneten Niederschlags erlitten durchs Glühen einen Gewichtsverlust von 0,058 Grm. Beim Glühen zeigte sich eine, wiewohl nicht sehr lebhaft Lichterscheinung. Der geglühte Rückstand wurde durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzt; die aus der geschmolzenen Masse durch Wasser abgeschiedene Niobsäure betrug 0,803 Grm. Der Gehalt des Natrons konnte nur durch den Verlust bestimmt werden. Die Zusammensetzung der Verbindung war daher:

		Sauerstoff.
Niobsäure	90,43	22,33
Natron	3,04	0,78
Wasser	6,53	5,80
	<u>100,00.</u>	

In der Verbindung ist hiernach 1 Atom Natron mit 14 At. Niobsäure und  $7\frac{1}{2}$  At. Wasser verbunden.

Ich habe nun noch der Versuche zu erwähnen, die angestellt wurden, um die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, welche durchs Schmelzen der Niobsäure mit koh-

lensaurem Natron ausgetrieben wird. Wie bei den analogen Versuchen mit der Tantalsäure wurde auch bei diesen um so mehr Kohlensäure ausgetrieben, je stärker und je länger das Gemenge geglüht wurde. Um aber eine klare schmelzende Flüssigkeit zu erlangen, war es nöthig ein Gebläse anzuwenden, welches indessen nicht so heftig wirken durfte, daß das kohlensaure Natron für sich dadurch zersetzt werden konnte.

I. 3,003 Grm. kohlensaures Natron und 0,356 Grm. Niobsäure wogen nach eifmaligem Schmelzen im Kohlenfeuer 3,239 Grm.; es waren also 0,120 Grm. Kohlensäure entwichen.

II. 3,630 Grm. kohlensaures Natron und 0,420 Grm. Niobsäure wogen nach dem Schmelzen ohne Hülfe eines Gebläses 3,910 Grm.; mit Hülfe desselben aber 3,860 Grm. Es waren also dadurch zuerst 0,140 Grm. Kohlensäure und durch stärkere Hitze 0,190 Grm. Kohlensäure ausgetrieben worden.

III. 4,100 Grm. kohlensaures Natron und 0,622 Grm. Niobsäure wogen nach dem Schmelzen mit Hülfe des Gebläses 4,444 Grm. Die Menge der entwichenen Kohlensäure betrug daher 0,278 Grm.

IV. 4,468 Grm. vom kohlensauren Natron und 0,654 Grm. Niobsäure wogen nach dem Schmelzen mit einem Gebläse 4,808 Grm. und hatten also 0,314 Grm. Kohlensäure verloren.

V. 6,638 Grm. kohlensaures Natron und 0,842 Grm. Niobsäure wogen nach dem Schmelzen mit einem Gebläse 7,100 Grm.; es waren also 0,518 Grm. Kohlensäure verjagt worden.

VI. 5,017 Grm. kohlensaures Natron und 0,600 Grm. Niobsäure wogen nach dem Schmelzen mit einem Gebläse 5,338 Grm. und hatten 0,279 Grm. Kohlensäure verloren.

VII. Durch 0,434 Grm. Niobsäure wurden aus 5,709 Grm. kohlensaurem Natron nach vielen Schmelzungen ohne Anwendung des Gebläses 0,137 Grm. Kohlensäure ausgetrieben.



Vergleichen wir den Sauerstoff der verjagten Kohlensäure mit dem der angewandten Niobsäure in den Versuchen, bei denen kein Gebläse angewandt worden war, so finden wir folgendes Verhältniß:

Versuche	Sauerstoff in der angewandten Niobsäure	Sauerstoff in der verjagten Kohlensäure	Verhältniß des Sauerstoffs der Niobsäure zu dem der Kohlensäure
I	0,088	0,087	1 : 1
II	0,104	0,102	1 : 1
VII	0,107	0,100	1 : 1

Bei diesen Schmelzungen bei geringerer Hitze hat sich also wie bei der Tantalsäure die basische Verbindung  $\text{Na} + \text{Nb}$  erzeugt.

Die Versuche hingegen, bei denen das Gebläse angewandt wurde, gaben folgende Resultate.

Versuche	Sauerstoff in der angewandten Niobsäure	Sauerstoff in der verjagten Kohlensäure	Verhältniß des Sauerstoffs der Niobsäure zu dem der Kohlensäure
II	0,104	0,138	1 : 1,33
III	0,153	0,202	1 : 1,32
IV	0,161	0,228	1 : 1,42
V	0,208	0,275	1 : 1,32
VI	0,148	0,203	1 : 1,37

In diesen Versuchen, wo eine stärkere Hitze angewandt worden, hat beim Schmelzen eine vollständige Auflösung stattgefunden. In den meisten dieser Versuche, bei denen sich der Sauerstoff der Niobsäure zu dem der Kohlensäure wie  $1 : 1\frac{1}{3}$  verhält, hat sich ein Salz von der Zusammensetzung  $4\text{Na} + 3\text{Nb}$  gebildet, das beim längeren Schmelzen bei erhöhter Temperatur noch basischer geworden war.

Die Lösung des neutralen niobsauren Natrons muß dazu angewandt werden, wenn man andere niobsaure Salze im neutralen Zustand darstellen will. Die Lösung giebt mit den Lösungen aller neutraler Salze mit starken Basen Nie-

derschläge, welche ebenfalls neutral sind, das heisst, es verhält sich in ihnen der Sauerstoff der Base zu dem der Säure wie 1 : 4. Es muss dann nur die Lösung des neutralen Salzes im Ueberschuss zu der Lösung des neutralen niobsauren Natrons hinzugefügt werden. Es verhält sich in dieser Hinsicht das niobsaure Natron wie das tantalsaure Natron.

Die Lösung des niobsauren Natrons giebt mit den Lösungen von neutralen alkalischen Salzen weniger Niederschläge, wie dies beim tantalsauren Natron der Fall ist. Die Lösungen von schwefelsaurem Kali, von Chlorkalium, von salpetersaurem Kali geben keine Trübung, mit der Lösung des niobsauren Natrons, und nur nach sehr langem Stehen zeigen sich manchmal sehr geringe Fällungen. Schwefelsaures Natron, Chlornatrium und salpetersaures Natron geben nach langer Zeit etwas mehr von einem Niederschlage mit niobsaurem Natron; es sind jedoch diese Trübungen bei weitem geringer, und erscheinen nach weit längerem Stehen, als dies bei den Niederschlägen der Lösungen dieser Salze durch tantalsaures Natron der Fall ist, obgleich dies wegen seiner gröfseren Schwerlöslichkeit nur in verdünnteren Lösungen angewandt werden kann.

Chlorammonium und schwefelsaures Ammoniak geben aber in der Lösung des niobsauren Natrons Fällungen, die Ammoniak enthalten, und von denen sogleich umständlicher gehandelt werden soll.

#### Niobsaures Ammoniumoxyd.

Wird die Lösung des krystallisirten niobsauren Natrons mit einer Lösung von Chlorammonium versetzt, so erfolgt sogleich ein Niederschlag, der sich leicht senkt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur Spuren von Niobsäure, und giebt mit Schwefelsäure versetzt eine kaum sichtbare Opalisirung. Beim Auswaschen des Niederschlags mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur löst sich etwas davon auf; doch weniger als von dem durch Chlorammonium aus dem unterniobsauren Natron erzeugten Niederschlag. Das Aus-

waschen wurde so lange fortgesetzt, bis im Waschwasser kein Chlor mehr zu entdecken war.

1,141 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags wurden in einem Platinschiffchen in einer Glasröhre in einem Strome von gut getrockneter atmosphärischer Luft geglüht, und das entwichene Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure geleitet; in der Lösung wurde das Ammoniak in Ammoniumplatinchlorid verwandelt, aus welchem 0,134 Grm. Platin erhalten wurden. Der Rückstand, welcher 1,037 Grm. wog, wurde mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, und aus der geschmolzenen Masse 1,032 Grm. Niobsäure erhalten. Wenn man die Differenz für Natron hält, so ist die Zusammensetzung der Verbindung:

		Sauerstoff.
Niobsäure	90,44	22,32
Ammoniumoxyd	3,07	0,94
Natron (?)	0,44	0,11
Wasser	6,05	5,38
	<u>100,00.</u>	

Die Niobsäure ist mit einer geringen Menge von Ammoniumoxyd verbunden; die Zusammensetzung der Verbindung ist  $\text{NH}^4\text{O} + 12\text{Nb} + 6\text{H}$ . Eine neutrale Verbindung der Niobsäure mit dem Ammoniumoxyd kann eben so wenig, wie ein neutrales tantalsaures Ammoniumoxyd dargestellt werden.

#### Niobsaure Magnesia.

Eine Lösung von krystallisirtem niobsauren Natron wurde mit einem Ueberschuß von schwefelsaurer Magnesia versetzt. Der Niederschlag von rein weißer Farbe senkte sich leicht; er wurde nach dem vollkommenen Auswaschen bei 100° getrocknet.

2,190 Grm. verloren durch Glühen 0,347 Grm. Von dem Rückstand wurden 1,086 Grm. mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen; die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, zu dem etwas Salpetersäure hinzugefügt wor-

den war. Die ausgewaschene und geglühte Niobsäure wog 0,940 Grm. Aus der Lösung wurden 0,410 Grm. geglühte pyrophosphorsaure Magnesia erhalten. Die Zusammensetzung der Verbindung ist daher

		Sauerstoff.
Niobsäure	72,84	17,98
Magnesia	11,39	4,55
Wasser	15,84	14,08
	100,07.	

Das Resultat stimmt mit der Formel  $\text{Mg} + 2\text{Nb} + 3\text{H}$ ; die Zusammensetzung ist vollkommen der der tantalsäuren Magnesia analog, nur enthält dieß  $\frac{1}{2}$  At. Wasser weniger, woran vielleicht ein minder langes Trocknen die Ursach seyn mag.

Die Fällungen des niobsäuren Natrons mit *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* sind von weißer Farbe, und in den Lösungen ammoniakalischer Salze nicht löslich.

#### Niobsaures Zinkoxyd.

Die Lösung des krystallisirten niobsäuren Natrons wurde durch einen Ueberschuß einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd zersetzt. Der Niederschlag senkte sich leicht, er wurde erst über Schwefelsäure und darauf bei  $100^\circ$  getrocknet, sodann geglüht, durch saures schwefelsaures Kali zersetzt, und das Zinkoxyd aus der Lösung durch kohlen-saures Natron gefällt. Da nur eine kleine Menge der Verbindung, 0,57 Grm., zur Analyse angewandt werden konnte, so war das Resultat ein minder genaues als das, welches bei der niobsäuren Magnesia erhalten wurde. Die Analyse ergab 0,338 Grm. Niobsäure, 0,113 Grm. Zinkoxyd und 0,027 Grm. Wasser, oder im Hundert:

		Sauerstoff.
Niobsäure	71,15	17,56
Zinkoxyd	23,78	4,69
Wasser	5,68	5,05
	100,61	

die Zusammensetzung ist also  $\text{Zn} + 2\text{Nb} + \text{H}$ .

## Niobsaures Silberoxyd.

Zur Bereitung der Verbindung wurde die Lösung des krystallisirten niobsauren Natrons durch einen Ueberschuß von salpetersaurem Silberoxyd zersetzt. Der entstandene gut ausgewaschene voluminöse Niederschlag von weißer Farbe wurde durchs Trocknen bei 100° grauschwarz; durch stärkeres Erhitzen wurde er dunkelschwarz; beim Glühen zeigte sich eine Lichterscheinung, die Farbe hatte sich aber durchs Glühen nicht verändert. Er wurde darauf vermittelst sauren schwefelsauren Kalis zersetzt, aus der geschmolzenen Masse konnte das schwerlösliche schwefelsaure Silberoxyd nur schwer durch reines, leichter aber durch Wasser, das mit etwas Salpetersäure versetzt worden war, ausgezogen werden. Das Silberoxyd wurde als Chlorsilber bestimmt.

1,155 Grm. der Verbindung verloren durchs Glühen 0,027 Grm., sie gaben 0,625 Grm. Niobsäure und 0,667 Grm. Chlorsilber. Im Hundert ist daher die Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Niobsäure	52,88	12,69
Silberoxyd	45,60	3,14
Wasser	2,28	2,03
	<hr/> 100,76.	

Das niobsaure Silberoxyd ist daher  $\text{Ag} + 2\text{Nb}$ . Der Wassergehalt steht in keinem einfachem Verhältnisse zum Silberoxyd, wie auch beim tantalsauren Silberoxyd; es ist jedoch möglich, daß auch beim Trocknen dieser Verbindung bei 100° etwas von wesentlichem Wassergehalte sich verflüchtigt hat. Es wird dieß dadurch bestätigt, daß bei einem zweiten Versuche der bei 100° getrockneten Verbindung dieselbe nur 1,85 Proc. Wasser durchs Glühen verlor.

Das geglühte Salz wurde in einem Strome von Wasserstoffgas so lange geglüht, bis kein Wasser mehr erschien und kein Gewichtsverlust mehr bewirkt werden konnte. Es verlor dadurch 3,66 Proc. an Gewicht. Bei dieser Behandlung ist daher fast nur das Silberoxyd reducirt worden.

Der weisse Niederschlag des niobsauren Silberoxyds wird durch eine sehr kleine Menge von Ammoniak braun; durch eine grössere Menge wird er vollständig aufgelöst. Wenn man den weissen Niederschlag mit Wasser kocht, so löst sich eine geringe Menge desselben auf.

#### Niobsaures Quecksilberoxydul.

Die Lösung des krystallisirten niobsauren Natrons wurde mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul im Ueberschuss versetzt. Es entstand ein schmutzig gelbgrüner Niederschlag von voluminöser Beschaffenheit, der sich rasch senkte; er wurde mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Salpetersäure mehr zu entdecken war. Durch Trocknen bei 100° wurde die Verbindung kastanienbraun.

Zur Untersuchung wurden 1,297 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes mit Salpetersäure von 1,2 Dichtigkeit übergossen. Bei gewöhnlicher Temperatur veränderte es dadurch sein Ansehen nicht, und es löste sich nicht auf. Beim Erhitzen aber wurde es weiss; als Wasser hinzugefügt und ferner erhitzt worden, schied sich ein weisser Rückstand ab und es bildete sich eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich kein Niederschlag absetzte, selbst nicht als noch Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Die Niobsäure, durchs Filtriren abgeschieden, wog geglüht 0,526 Grm. Beim Glühen zeigte sich eine lebhafte Lichterscheinung. Aus der filtrirten Flüssigkeit fällte Schwefelwasserstoffgas 0,834 Grm. Schwefelquecksilber, das durchs Glühen sich vollständig ohne Rückstand verflüchtigte. Die vom Schwefelquecksilber getrennte Flüssigkeit gab mit Ammoniak gesättigt eine schwärzliche Trübung. Durch Filtriren wurde ein bei 100° getrockneter Rückstand von 0,002 Grm. erhalten, der nach dem Glühen roth aussah, und meistentheils aus Eisenoxyd bestand.

Das Resultat der Analyse im Hundert ist:

		Sauerstoff.
Niobsäure	40,55	10,01
Quecksilberoxydul	57,59	2,21
Wasser (als Verlust)	1,86	1,65
	<u>100,00.</u>	

Das Resultat der Untersuchung ist ein unerwartetes. Der Sauerstoff des Oxydul verhält sich zu dem der Niobsäure nicht wie 1 : 4, sondern wie 1 : 4,5. Es rührt dieß nicht von einem Fehler bei der Untersuchung her, denn bei einer Wiederholung der Analyse von derselben Menge der Verbindung und auf dieselbe Weise ausgeführt, wurde aus 1,442 Grm. des Salzes 0,585 Grm. Niobsäure und 0,929 Grm. Schwefelquecksilber erhalten oder im Hundert:

		Sauerstoff.
Niobsäure	40,56	10,01
Quecksilberoxydul	57,76	2,22
Wasser	1,68	1,49
	<u>100,00.</u>	

Ich muß vermuthen, daß die Bereitung des Salzes eine fehlerhafte gewesen sey. Die Lösung des niobsauren Natrons war nicht in die des salpetersauren Quecksilberoxyduls gegossen worden, sondern letztere in erstere, wodurch zuerst wohl ein saures Salz entstand, das vielleicht durch den später hinzugefügten Ueberschuß des salpetersauren Quecksilberoxyduls nicht vollständig neutral gemacht werden konnte.

Wird die Lösung des niobsauren Natrons mit einer Lösung von *Quecksilberchlorid* versetzt, so entsteht anfangs keine Veränderung, aber nach kurzer Zeit gerinnt das Ganze zu einer Gallerte, die steifer ist als die, welche durch unterniobsaures Natron hervorgebracht wird. Es ist dieß ein wesentlicher Unterschied von dem Verhalten des tantalsauren Natrons gegen *Quecksilberchlorid*.

#### Niobsaures Kupferoxyd.

Die Verbindung wurde erhalten, indem die Lösung des krystallisirten niobsauren Natrons mit einem Uebermaafs einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd versetzt wurde.

Es entstand ein hellgrüner Niederschlag von voluminöser Beschaffenheit, der über Schwefelsäure getrocknet eine glasartige Masse von dunkelgrüner Farbe bildete, deren Pulver aber von lichterer Farbe war. Durchs Trocknen bei  $100^{\circ}$  veränderte er sich nicht im Aussehen; durchs Glühen aber wurde er fast schwarz. Er wurde mit saurem sahwefelsaurem Kali geschmolzen, und nach Abscheidung der Niobsäure, das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas gefällt; das erhaltene Schwefelkupfer wurde mit einem Zusatz von Schwefel im bedeckten Tiegel geglüht.

Es konnte nur die geringe Menge von 0,637 Grm. zur Untersuchung angewandt werden. Dieselbe gab folgendes Resultat:

		Sauerstoff.
Niobsäure	72,58	17,91
Kupferoxyd	19,33	3,90
Wasser	7,73	6,87
	<u>99,64.</u>	

Es verhält sich in dieser Verbindung der Sauerstoff des Kupferoxyds zu dem der Niobsäure nicht ganz wie 1 : 4, sondern mehr wie 1 : 4,5. Ich lasse es unentschieden, ob das Resultat deshalb ein etwas fehlerhaftes ist, weil nur eine geringe Menge der Substanz zur Analyse angewandt werden konnte.

Es ist früher nicht die Zusammensetzung des tantalsäuren Kupferoxyds mitgetheilt worden. Um dieselbe mit der des niobsäuren Kupferoxyds vergleichen zu können, führe ich das Resultat derselben hier an. Es wurde auf ähnliche Weise wie das niobsäure Kupferoxyd, dem es auch im Aeußern ähnlich ist, dargestellt und untersucht. 2,096 Grm. bei  $100^{\circ}$  getrocknet, gaben 1,572 Grm. Tantalsäure und 0,409 Grm. Kupferoxyd, oder im Hundert:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	75,00	14,15
Kupferoxyd	19,51	3,94
Wasser	5,49	4,88
	<u>100,00.</u>	



Bei dieser Analyse ist der Gehalt der Tantalsäure etwas zu gering ausgefallen.

#### Gallusgerbsaure Niobsäure.

Die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung des krystallisirten niobsauren Natrons wurde mit einer frisch bereiteten Lösung von Gallusgerbstoff versetzt. Es entstand erst dann die charakteristische Fällung, als Chlorwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt wurde. Der oranienrothe Niederschlag wurde so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser kein Chlor mehr durch salpetersaures Silberoxyd zu entdecken war, und dasselbe beim Abdampfen keinen Rückstand hinterliess. Durch Trocknen sinterte die Verbindung stark zusammen, wurde dunkelschwarzbraun und hart. Das Pulver hatte indessen eine hellrothbraune Farbe.

Das bei 100° lange getrocknete Pulver wurde in einem Strom von Sauerstoffgas verbrannt. Es wurden von 1,140 Grm. 0,716 Grm. Niobsäure, 0,168 Grm. Wasser und 0,607 Grm. Kohlensäure erhalten. Bei einer Wiederholung des Versuchs gaben 0,803 Grm. der bei 100° getrockneten Verbindung 0,504 Grm. Niobsäure, 0,133 Grm. Wasser und 0,458 Grm. Kohlensäure.

Beide Bestimmungen des organischen Bestandtheils der Verbindung haben indessen nur einen geringen Werth, da das erhaltene Wasser einen bedeutenden Gehalt von freier Chlorwasserstoffsäure zeigte. Bei der Verbrennung konnte die interessante Erscheinung beobachtet werden, dass die gefärbten Verbindungen durch die allmähliche Verbrennung ihre Farbe verloren, und dann erst eine starke Lichterscheinung eintrat, nach welcher die Bildung des Wassers und der Kohlensäure sogleich aufhörte.

IV. *Ueber ein neues niobhaltiges Mineral;  
von Dr. Julius Potyka.*

Unter dem Namen Tyrit <sup>1)</sup> beschrieben D. Forbes und T. Dahll <sup>2)</sup> ein Mineral, welches sie zu Hampemyr auf der Insel Tromsøe bei Arendal in Norwegen neben anderen seltenen Mineralien, namentlich Euxenit gefunden haben. Nach der Untersuchung von D. Forbes war das spec. Gew. eines Krystalls 5,30 bei 60° F. und 5,56 eines derben Stückes und seine chemische Zusammensetzung:

Columbitsäure	44,90
Thonerde	5,65
Kalkerde	0,81
Yttererde	29,72
Ceroxydul	5,35
Uranoxydul	3,03
Eisenoxydul	6,25
Wasser	4,52
	<hr/> 100,25.

Kenngott <sup>3)</sup> glaubte jedoch, dafs dasselbe identisch mit *Fergusonit* sey, da nach seinen Untersuchungen beide in morphologischer und physikalischer Beziehung ganz gleiche Eigenschaften zeigten. Es schien somit wünschenswerth, beide Mineralien einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Der *Fergusonit* von Grönland wurde von R. Weber im Laboratorium des Hrn. Prof. H. Rose analysirt, dessen Zusammensetzung <sup>4)</sup> er fand:

1) Hergeleitet von dem Norwegischen Kriegsgott Tyr.

2) *Nyt. Magaz. for Naturvid. VIII.* 3, p. 213. *Edinburgh. Philos. Journal* No. 1, 1855. *Pogg. Annalen d. Physik u. Chemie* Bd. 97, S. 622.

3) *Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie* Bd. 97, S. 622

4) Nach einer gütigen Privatmittheilung des Hrn. Prof. H. Rose.

Unterniobsäure	48,84
Zinnoxid	0,35
Zirkonerde	6,93
Yttererde	38,61
Ceroxydul	3,05
Eisenoxyd	1,48
Uranoxyd	0,35
	<hr/> 99,61

Die chemische Zusammensetzung beider Mineralien weicht in mancher Hinsicht von einander ab; metallische Säuren enthalten beide ziemlich gleiche Mengen, während das Verhältniß der Basen ein sehr verschiedenes ist, außerdem wurde im Tyrit *Thonérde*, im Fergusonit *Zirkonerde* gefunden.

Zur Untersuchung dieses Minerals gab Hr. Dr. Krantz in Bonn Veranlassung, indem er eine Quantität Hrn. Prof. H. Rose zuschickte und zugleich die Vermuthung aussprach, daß dieses aus Norwegen als Tyrit nach D. Forbes erhaltene Mineral mit dem Fergusonit von Grönland identisch sey.

Hr. Prof. H. Rose hatte die Güte, mir dasselbe zur Untersuchung zu übergeben.

Das Mineral findet sich in den übersandten Stücken in kleinen bis 4 Linien großen unregelmäßig begränzten Individuen, in rothem Feldspath eingewachsen. Es ist nicht spaltbar, hat unebenen Bruch, ist von schwarzer Farbe, unvollkommen metallglänzend, in dünnen Splittern an den Kanten röthlichbraun durchscheinend; hat röthlichbraunen Strich und die Härte des Apatits.

Vor dem Löthrohr giebt das Pulver mit Borax eine klare in der Wärme röthlich gelbe, beim Erkalten gelbliche Perle; in Phosphorsalz ist es leicht und vollkommen zu einer klaren in der Wärme grünlich gelben, beim Erkalten grünlichen Perle löslich. Mit Soda und Salpeter geschmolzen giebt es durchaus keine Manganreaction, ebenso mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt kein Fluor. Das spec. Gew. des groben Pulvers wurde zu 5,124 bei 16,6° C. gefunden. Beim Uebergießen des Minerals mit heißem Wasser war ein Knistern wahrzunehmen; bei dem darauf folgenden

Kochen entwichen eine Menge Luftbläschen, zu deren vollständiger Entfernung ein halbstündiges Kochen erforderlich war, wobei die größeren Stückchen zerplatzen. Die Farbe des Minerals veränderte sich in eine hellleberbraune, beim Trocknen jedoch trat die ursprüngliche schwarze wieder ein.

Für die Wasserbestimmung wurden 5,4095 Grm. in einer kleinen Retorte mit Vorlage erhitzt, wobei keine Feuererscheinung bemerkbar war. Das Mineral decrepitirte stark, in der Vorlage hatten sich Tropfen milchigten Wassers angesammelt, welches nach Schwefelwasserstoff roch und sauer reagierte; im Retortenhalse war eine Spur Schwefel sublimirt. Dieses Auftreten von Schwefel läßt sich nur dadurch erklären, daß das Mineral fein eingesprengten Schwefelkies enthalte.

Das geglühte Mineral war bräunlich gelb; es wurde darauf noch im Platintiegel stärker erhitzt. Der Gesamtverlust betrug 3,71 Proc. Das spec. Gew. war auf 5,319 bei 18,2° C. gestiegen. Das feine Pulver des geglühten Minerals hatte eine schmutzig gelbe Farbe.

Zur Analyse wurden 2,9995 Grm. des geglühten und fein präparirten Minerals durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen. Die erhaltene Säure wurde durch Schmelzen mit Soda und Schwefel von Zinnoxid und Wolframsäure gereinigt und durch nochmaliges Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali vom Natron befreit. Sie hatte das spec. Gew. von 4,573 bei 14,5° C. und wurde durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre als Unterniobsäure erkannt. Zinnoxid und Wolframsäure wurden durch Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas und nachherigem Behandeln mit verdünnter Salzsäure getrennt. Aus der Lösung wurden Blei und Kupfer durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wurde mit Salzsäure und chloresaurem Kali behandelt und nach dem Erkalten Eisenoxyd, Uranoxyd und Zirkonerde durch kohlensauren Baryt niedergeschlagen. Aus der Lösung derselben wurde das Eisen nach einem Zusatz von Weinsteinsäure durch Schwefelammonium gefällt; das Filtrat wurde eingedampft, bis zur Verbrennung der Weinsteinsäure erhitzt, und aus der in Salzsäure gelösten

Masse die Zirkonerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt. Thonerde war nicht vorhanden. Aus der Yttererde wurde wie gewöhnlich durch schwefelsaures Kali das Cer abgeschieden.

Bei Zusammenstellung der im Gange der Analyse gefundenen Mengen stellte sich ein Deficit von 7,34 Proc. heraus. Diese Differenz war zu groß, als daß sie als Arbeitsfehler in Anrechnung gebracht werden könnte; es lag somit die Vermuthung nahe, daß das Mineral noch Alkalien enthalten müsse.

Da nach sogleich angestellten Versuchen dieses Mineral durch concentrirte Schwefelsäure vollkommen zersetzt wird, wurden 1,929 Grm. desselben geglühten Pulvers, von welchem die erste Analyse gemacht worden, auf diese Weise aufgeschlossen; das Ganze wurde alsdann mit Wasser verdünnt und die ausgeschiedene Säure gesammelt. Die Flüssigkeit lief sehr langsam und trotz mehrmaligen Zurückgießens nicht vollkommen klar durchs Filter. Nachdem die Säure ausgewaschen und geglüht worden, resultirten nur 39 Proc., somit mußte viel derselben in Lösung gegangen seyn. Aus dem Filtrat wurden daher sämtliche Basen bis auf die möglicherweise vorhandenen Alkalien mit der Unterniobsäure durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak gefällt, ausgewaschen, getrocknet und mit der zuerst erhaltenen Unterniobsäure vereinigt in schmelzendem sauren schwefelsauren Kali gelöst. Aus der geschmolzenen Masse wurde die Niobsäure wie in der ersten Analyse abgeschieden und nach ihrer vollständigen Reinigung dieselbe Menge erhalten.

Das Filtrat von dem durch Ammoniak und oxalsaures Ammoniak erzeugten Niederschlag wurde zur Trockniß verdunstet, die ammoniakalischen Salze durch Glühen zerstört und die übrig gebliebene Masse in wenig Wasser aufgenommen. Aus der Lösung wurden die Spuren von Magnesia nach der von Graf Schaffgotsch <sup>1)</sup> angegebenen Methode durch eine concentrirte Lösung von neutralem kohlensauren Ammoniak gefällt, das Filtrat eingetrocknet

1) Pogg. Ann. d. Physik u. Chemie Bd. 104, S. 482.

und zur Entfernung der Ammoniaksalze geglüht; der Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und der Ueberschuß von Baryt durch kohlensaures Ammoniak entfernt und schliesslich das Filtrat eingetrocknet und schwach geglüht. Die Menge der so erhaltenen alkalischen Chlormetalle betrug 0,233 Grm. Dieselben wurden in Wasser gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt, wodurch ein Niederschlag von Kaliumplatinchlorid entstand, welcher nach der gewöhnlichen Methode abgeschieden wurde. Der bei 100° getrocknete Rückstand betrug 0,764 Grm. = 0,233 Grm. K Cl, welches der gewogenen Menge Chlormetalle genau entspricht.

Das Filtrat wurde jedoch noch zur Zersetzung des Platinchlorids mit Oxalsäure eingetrocknet und geglüht; beim Eindampfen des vom metallischen Platin erhaltenen Auszuges blieb kein Rückstand und war somit weder Lithion noch Natron vorhanden.

Die durch die Analyse gefundene Zusammensetzung des Minerals ist hiernach:

	I.	II.	III.	IV.	
	Analyse mit K <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> S. Geglühtes Mineral	Analyse mit H <sub>2</sub> S. Geglühtes Mineral.	Mittel, be- rechnet auf ungeglühtes Mineral.	Sauerstoff.	
Unterniobsäure	45,10	45,24	43,49	8,58	9,09
Zirkonerde	0,83	—	0,80	0,21	
Wolframsäure	1,40	—	1,35	0,28	
Zinnoxid	0,10	—	0,09	0,02	
Bleioxyd	0,43	—	0,41	0,03	
Kupferoxyd	0,36	—	0,35	0,07	9,48
Yttererde	33,13	—	31,90	6,35	
Ceroxydul	3,82	—	3,68	0,53	
Eisenoxydul	1,17	—	1,12	0,24	
Uranoxydul	4,28	—	4,12	0,49	
Kalkerde	2,03	—	1,95	0,55	
Magnesia	Spur	—	Spur	—	
Kali	—	7,51	7,23	1,22	3,71
Wasser	—	—	3,71	3,29	
			100,20.		

Die Sauerstoffmenge der Säuren steht zu derjenigen der Basen in dem Verhältniß 1:1,04, woraus sich die Formel



ableiten läßt, worin R besonders K, Y, Ce, U, Ca ist.

Das Wasser ist auch hier wie in fast allen Mineralien dieser Gattung nicht mit den Basen und Säuren zu einer Formel zu vereinbaren.

Vergleicht man nun die Analysen des *Tyrits* von Forbes, des *Fergusonits* von Weber und *dieses Minerals*, so findet man wenig Uebereinstimmung. Eine Identität des Tyrits mit dem Fergusonit ist der chemischen Zusammensetzung nach nicht anzunehmen. Aber auch das von mir untersuchte Mineral zeigt eine abweichende Zusammensetzung, nicht allein von der des Fergusonits, sondern auch von der des Tyrits. Von beiden unterscheidet es sich namentlich durch seinen großen Gehalt an *Kali*, vom Tyrit außerdem noch durch die Gegenwart von Zirkonerde, statt welcher dort eine bedeutende Menge Thonerde gefunden wurde. Außerdem löst sich der Tyrit nach Forbes nicht vollkommen in Phosphorsalz, sondern hinterläßt ein Kiesel skelet<sup>1)</sup>, während sich das von mir untersuchte Mineral mit der größten Leichtigkeit bis zu einem vollkommen klaren Glase löst.

Die chemische Zusammensetzung dieses Minerals, namentlich der bedeutende Gehalt an Kali, welches bis dahin noch in keinem Minerale mit tantalähnlichen Säuren gefunden wurde, macht es wahrscheinlich, daß dasselbe eine neue Species bildet. Ich wage jedoch nicht, das Mineral schon jetzt mit einem besonderen Namen zu belegen, bevor ich nicht von dem Fundorte und der Krystallform genau unterrichtet bin.

1) Erdmann's Journal f. prakt. Chemie, Bd. 66, S. 446.

V. *Bemerkungen über die Verbindungen des Wismuths mit Chlor, Brom und Jod;*  
*von Rudolph Weber.*

Das Wismuthoxydul und das entsprechende Chlortür sind von Schneider aufgefunden und studirt worden <sup>1)</sup>. Derselbe hat zur Darstellung des Chlortürs verschiedene Wege eingeschlagen und nachgewiesen, daß Wismuthchlortür beim Erhitzen von Ammoniumwismuthchlorid im Wasserstoffstrome gebildet wird, auch in geringer Menge schon beim Schmelzen dieses Doppelsalzes entsteht, dagegen durch Einwirkung von Wismuthpulver auf Quecksilberchlortür leichter und reiner erhalten werden kann. Das nach der ersten Methode dargestellte Chlortür enthält noch Salmiak, das nach der zweiten Methode erhaltene ist nicht ganz frei von Quecksilber.

Früher schon hatte Heintz <sup>2)</sup> die Darstellung einer niedrigeren Chlorstufe mehrfach versucht, und erwähnt bei Gelegenheit der Mittheilung seiner Versuche, daß metallisches Wismuth nicht auf das Chlorid einwirkt, sich auf diesem Wege also kein Wismuthchlortür bilden läßt. Durch einige Erscheinungen, welche ich bei den Versuchen mit dem Chlorphosphor beobachtete, wurde ich zu mehreren That- sachen geleitet, die den Ausgangspunkt der folgenden Untersuchung bildeten, durch welche ich nachzuweisen hoffe, daß das Wismuthchlorid durch viele Körper, die mit Chlor sich direct verbinden können, in Wismuthchlortür übergeführt wird.

Das Dreifach-Chlorwismuth, dessen Farbe gewöhnlich gelb oder grauweiß angegeben wird, ist im reinsten Zustande schneeweiß; die Färbung rührt von Spuren von Verunreinigungen her, welche auf das Chlorid reducirend einwirkten. Bei der Darstellung des reinen weißen Chlo-

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 45 und Bd. 96, S. 130.

2) Pogg. Ann. Bd. 63, S. 55.



rids muß man deshalb jede Spur von Staub oder organischer Substanz fernhalten. Ich habe den zur Trockne verdampften Rückstand der Auflösung von Wismuth in Königswasser in einer Retorte bis zur Entfernung des größten Theils des Wassers erhitzt und in einer Glasröhre, die zur Zerstörung von Staub etc. vorher erhitzt worden ist, vorsichtig destillirt. Das basische als Rückstand bleibende Chlorid ist durch Eisen meist etwas gefärbt.

Durch Erwärmen von Chlorwismuth mit metallischem Wismuth läßt sich Wismuthchlorür leicht bilden. Das Gemenge wird am sichersten in eine Glasröhre eingeschmolzen. Schon beim Schmelzpunkte des Chlorids beginnt die Einwirkung, dasselbe färbt sich zuerst kastanienbraun, wird aber bald intensiv dunkelbraun und ist dann nur noch in ganz dünnen Schichten durchsichtig. Man erhält das Rohr einige Zeit auf einer Temperatur, bei der das Wismuth geschmolzen bleibt und läßt es dann langsam, zweckmäßig in einem Sandbade, erkalten. Der Ueberschuß des Metalls findet sich als Regulus auf dem Boden und läßt sich von dem gebildeten Chlorür leicht abtrennen. Es ist nicht vortheilhaft das Metall als Pulver anzuwenden, weil dann die Aussonderung schwieriger vollständig stattfindet.

Die auf diese Weise erhaltene Verbindung zeigt alle die Eigenschaften, welche Schneider an dem Wismuthchlorür beobachtet hat; es ist braunschwarz, leicht schmelzbar, krystallinisch. Nach vorsichtiger Abkühlung findet man sogar die Höhlungen in einer etwas größeren Menge öfter mit ausgebildeten nadelförmigen Krystallen besetzt. Durch Wasser wird es zersetzt, in höherer Temperatur zerfällt es in Chlorid und Metall: Von concentrirter Salmiaklösung wird es gleichfalls zersetzt; eine Doppelverbindung, welche bekanntlich das Chlorid bildet, konnte ich mit dem Chlorür auf diese Weise nicht erhalten.

Die Analyse derselben wurde so ausgeführt, daß eine gewogene Menge mit Salpetersäure behandelt, mit Schwefelammonium digerirt und dann auf bekannte Weise in Wismuthoxyd verwandelt wurde.

Drei Versuche ergaben:

Angew. Subst.	Wismuthoxyd	Wismuth auf 100 Th.
1,326	1,114	75,3
1,317	1,129	75,1
1,500	1,254	74,9

Nach der Formel:



sind in 100 Theilen

74,59

Wismuth enthalten.

Die gefundenen Werthe liegen den berechneten so nahe, daß kein Zweifel über die Natur der Verbindung obwalten kann; auch scheint mir hiernach die directe Bestimmung des Chlors unwesentlich.

Es würde sehr wünschenswerth seyn, die Zusammensetzung der von der übrigen Masse getrennten Krystalle zu bestimmen; leider ist aber die Substanz durch die Feuchtigkeit der Luft so leicht veränderlich, daß die mechanische Abscheidung derselben nicht gelingt.

Die gefundenen Werthe für das Wismuth sind etwas größer als die Theorie erfordert; ich glaube, daß der Grund hiervon nicht sowohl in der unvollständigen mechanischen Absonderung des überschüssigen Wismuths zu suchen ist, sondern darin liegt, daß das Chlorür etwas Wismuthmetall aufzulösen im Stande ist. Bei den Brom- und Jodverbindungen findet dieß noch in höherem Maasse statt.

Das Wismuthchlorür läßt sich ferner direct durch Einwirkung von Chlor auf das Metall bilden. Das Wismuth verbindet sich bekanntlich mit dem Chlor unter Feuererscheinung zu Wismuthchlorid, wenn man dasselbe als Pulver in einen mit Chlor gefüllten Raum bringt. Heintz bemerkt, daß das entstehende Product öfter braun gefärbt sey und schiebt diese Färbung auf eine Verunreinigung. Schneider erklärt dieselbe durch die gleichzeitige Bildung von etwas Chlorür. Ich habe diesen Gegenstand genauer verfolgt und gefunden, daß das Wismuth mit dem Chlor sich zunächst zu Chlorür ohne Feuererscheinung verbinden kann, während

beim Verbrennen des Metalls im Chlor sich sogleich das Chlorid bildet. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man Wismuthpulver in eine kleine Retorte bringt, durch den Hals derselben das Gasrohr so führt, daß das Metall nicht von dem Strom direct getroffen wird und das Gas langsam Zutreten läßt. Es umgiebt sich dann bald das Metall mit einer braunen öligen Flüssigkeit. Wird dagegen ein rascher Strom von Chlor auf das Metall geleitet, so verbrennt es unter Funkensprühen zu Chlorid, welches mit dem metallischen Wismuth in Berührung sich aber sofort bräunt. Bei längerer Einwirkung des Chlors wird schliesslich das Chlorür in Chlorid verwandelt.

Außer dem Wismuth wirken verschiedene Körper, welche Chlor aufnehmen können, auf das Chlorid in ähnlicher Weise ein. Erwärmt man Chlorwismuth mit etwas Phosphor, so wird es sofort gebräunt, Dreifach-Chlorphosphor wird gebildet. Desgleichen wird das Chlorid durch verschiedene Metalle, Zink, Zinn etc. selbst Quecksilber und Silber zu Chlorür reducirt. Das Silber war aus reinem Chlorsilber erhalten. Gold und Platin sind dagegen ohne Einfluß. Das Gemisch von Quecksilberchlorür und Wismuthchlorid wird in höherer Temperatur braun beim Erkalten farblos, wohl durch die Bildung von Chlorür in der Wärme. Verschiedene organische Körper wirken gleichfalls auf das Chlorid bei dessen Schmelzpunkte ein und färben dasselbe schwarz oder braunroth. Da geringe Mengen von Chlorür schon stark tingiren, so ist die Darstellung des farblosen Chlorids mit Schwierigkeiten verknüpft.

#### Bromwismuth.

Das Bromwismuth ist von Serullas durch Einwirkung von Wismuth auf überschüssiges Brom erhalten und als ein dem Jod ähnlich gefärbter bei 200° schmelzbarer Körper beschrieben worden <sup>1)</sup>. Da Brom und Wismuth schwer auf einander wirken, so erfolgt die Bildung des Bromids leichter durch Erhitzen von Wismuth in Bromdampf; ich bringe

1) *Ann. de chim. et phys.* T. 38, p. 323.

das Metall einfach in eine Kugelhöhre, deren eines Ende zugeschmolzen nach abwärts gebogen ist und als Reservoir für das Brom dient. Das Bromid welches sich unter Funken-sprühen bildet, destillirt als rothe Flüssigkeit und erstarrt zu einer krystallinischen schwefelgelb gefärbten Masse; dasselbe ist etwas schwieriger schmelzbar als das Chlorid, färbt sich bei höherer Temperatur vorübergehend roth. Durch Wasser wird es zersetzt, Salpetersäure löst es unter Zersetzung leicht auf; seine Zusammensetzung entspricht wie zu erwarten war der Formel:



Gegen Wismuthmetall verhält sich das Bromid wie das Chlorid, es wird durch eine kleine Menge desselben schon tief dunkel gefärbt. Auch andere Metalle bewirken diese Veränderung. Schmilzt man das Bromid mit der Hälfte der Menge von Wismuthmetall als dasselbe enthält, so bildet sich eine braune Masse, in der beim vorsichtigen Erkalten nadelförmige Krystalle sich ausscheiden. Wasser zersetzt dieselbe, Salzsäure scheidet Wismuth als feines sametschwarzes Pulver ab. In höherer Temperatur zerfällt es in Metall und Bromid. Aus diesem Verhalten kann man mit großer Wahrscheinlichkeit auf ein Wismuthbromür schliessen; dasselbe lässt sich indessen nicht durch Schmelzen von Bromid mit überschüssigem Wismuth erhalten, weil es Wismuth aufzulösen vermag. Das durch Schmelzen und vorsichtiges Erkalten erhaltene krystallinische Product enthielt 63,0 und 62,2 Proc. Wismuth, während das der Formel entsprechende Bromür nur 56,5 Proc. enthalten dürfte. Die von Serullas als Wismuthbromid beschriebene stahlgraue Verbindung war wahrscheinlich durch Bromür verunreinigt.

#### Jodwismuth.

Das Dreifach-Jodwismuth ist von Schneider zuerst auf trockenem Wege durch Einwirkung von Jod auf Schwefelwismuth erhalten, und genauer studirt worden <sup>1)</sup>. Die

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 470.

früher von Berthemot und Rammelsberg <sup>1)</sup> angestellten Versuche lehren, daß Wismuth und Jod nur geringe Verwandtschaft zeigen, weshalb beim Erhitzen des Gemenges beider das Jod zum Theil unverbunden sich verflüchtigt. Sehr leicht läßt sich auf trockenem Wege die Verbindung bilden, wenn man auf in einem Glasröhrchen stark erhitztes Wismuth Jod in kleinen Partien wirft; dasselbe wird unter heftiger Reaction dann fast vollständig aufgenommen. Durch Destillation bei Luftausschluss erhält man das Jodid als eine glänzend schwarze abfärbende Masse, welche ein blättriges Gefüge zeigt und auf dem Bruche vollkommenen Metallglanz besitzt. Das auf nassem Wege bereitete Jodid geht, wenn es zuvor von Wasser befreit worden, durch Destillation bei abgehaltener Luft in diesen Zustand über; es entsteht hierbei indessen etwas Jod und basisches Jodid. Das Jodid nimmt nun metallisches Wismuth ohne dabei seine Structur wesentlich zu verändern auf, dasselbe bleibt beim Erwärmen mit Salzsäure als feines schwarzes Pulver zurück. Schmilzt man das Jodid mit überschüssigem Wismuth zusammen, so findet sich ein Theil desselben als Regulus auf dem Boden, das darüber befindliche Product enthält 52,0 bis 55,8 Proc. Wismuth, das reine Jodür dürfte nur 45,0 Proc. enthalten. Es möchte schwer zu entscheiden seyn, ob hier zunächst ein Jodür sich bildet, eine Farbenveränderung, welche bei dem Chlorid und Bromid beim Schmelzen mit Wismuth eintritt, ist hier nicht zu beobachten.

1) Gmelin Handb. Bd. 2, S. 854.

VI. *Ueber die Isomorphie der Zinnsäure, Kieselsäure und Zirkonsäure. (Zirkonerde)*  
 von Gustav Rose.

Seitdem Marignac gefunden hat, daß die Fluostannate und Fluosilicate eine gleiche Krystallform haben und isomorph sind, sind die Gründe, die dafür sprechen, in der Kieselsäure wie in der Zinnsäure 2 Atome Sauerstoff anzunehmen, so überwiegend, daß man nicht mehr anstehen darf, dieser Annahme beizutreten. Es könnte also nicht mehr überraschen, Kieselsäure in der Form des Zinnsteins, oder Zinnsäure in der Form des Quarzes zu beobachten; und in der That ist das Erste schon gar nicht mehr Vermuthung, sondern bestimmt vorgekommen, da es bekannt ist, daß Zinnstein und Zirkon in den Krystallwinkeln, in der Ausbildung des Systems und in den Spaltungsrichtungen so übereinstimmen, daß sie hiernach unbedingt für isomorph gehalten werden können. Die Grundform ist bei beiden ein Quadratoctaëder, das in den Endkanten Winkel hat beim Zinnstein von  $121^{\circ} 40'$  (Miller), beim Zirkon von  $123^{\circ} 19'$  (Mohs), das erste und zweite quadratische Prisma kommt bei beiden vor, und die gerade Endfläche ist bei einem so selten wie bei dem andern, eine Spaltbarkeit endlich parallel dem ersten und besonders dem zweiten quadratischen Prisma findet wieder bei beiden statt. Noch größer ist die Uebereinstimmung in den Winkeln, wenn man den Zirkon mit dem Rutil, der krystallisirten Titansäure, vergleicht, der mit dem Zinnstein ebenfalls isomorph ist. Seine Winkel betragen nämlich nach den übereinstimmenden Messungen von Miller und Kokscharow in den Endkanten der Grundform  $123^{\circ} 8'$ , sind demnach nur um 11 Minuten von den Winkeln des Zirkons verschieden. Zwar kennt man die charakteristischen Zwillingskrystalle des Zinnsteins beim Zirkon noch nicht, und darin könnte vielleicht ein Unterschied zwischen diesen beiden Formen gefunden wer-

den; indessen ist hierbei zu bemerken, daß die Zwillingskrystalle des Zinnsteins doch auch nur in gewissen Gegenden vorkommen, wie im Erzgebirge, und bei dem Zinnstein anderer Gegenden, wie von Cornwall, sich noch gar nicht gefunden haben; ein Gleiches mag vielleicht auch mit dem Zirkone der Fall seyn, und die Orte, wo er in Zwillingskrystallen ausgebildet ist, mögen vielleicht noch nicht entdeckt seyn.

Wenn so Krystallform und Structur bei dem Zinnstein und dem Zirkon übereinstimmen, so ist auch sehr wahrscheinlich die chemische Zusammensetzung bei beiden eine analoge. Denn wenn auch bis jetzt beide als Verbindungen ganz verschiedener Art betrachtet werden, der Zinnstein als Zinnsäure, der Zirkon als kieselsaure Zirkonerde, und die Zirkonerde selbst als Sesquioxyd, so hat doch schon Deville<sup>1)</sup> es für nöthig gefunden in dem Chlorzirkonium 2 Doppel-Atome Chlor anzunehmen, da nur bei dieser Annahme das Verdichtungsverhältniß des Dampfes übereinstimmend mit den ähnlich zusammengesetzten Dämpfen, und mit dem des Chlorkiesels wird. Wenn aber das Chlorzirkonium  $\text{ZrCl}^2$  ist, so muß auch die Zirkonerde  $\text{ZrO}^2$  seyn, und ist nun nicht mehr Zirkonerde sondern Zirkonsäure zu nennen. Der Zirkon, dessen bisherige Formel  $\text{ZrSi}$  war, ist nun eine isomorphe Verbindung von 1 Atom Zirkonsäure und 1 Atom Kieselsäure, also  $\text{Zr} + \text{Si}$ , wie der Chrysoberyll eine ähnliche isomorphe Verbindung von 1 Atom Beryllerde mit 3 Atomen Thonerde ist.

Die Mehrzahl der Analysen haben nämlich bis jetzt immer gezeigt, daß der Zirkon so zusammengesetzt ist, daß der Sauerstoff der Zirkonsäure dem der Kieselsäure gleich ist. Doch kommt dieß Verhältniß nicht überall vor. Hermann hat den bei dem Dorfe Anatolia im Gouvernement Jekatherinoslaw vorkommenden Zirkon untersucht<sup>2)</sup> und

1) Vergl. *Comptes rendus T. XLV*, p. 821 und *Annalen d. Chem. u. Pharm.* Bd. CV, S. 213.

2) Vergl. Erman, *Archiv für wissenschaftliche Kunde von Rußland* Bd. 17, S. 568.

gefunden, dafs er aus 2 Atomen Zirkonsäure und 3 Atomen Kieselsäure besteht, also  $\text{Zr}^2 \text{Si}^3$  ist, was ihn auch veranlafst hat, letzteren als besonderes Mineral aufzuführen und Auerbachit zu nennen. Derselbe kommt nur in der Grundform krystallisirt vor, die nach Auerbach in den Endkanten Winkel von  $121^\circ$  hat, also sich darin der Grundform des Zinnsteins sehr nähert, und findet sich in einzelnen Krystallen in Kieselschiefer eingewachsen. Sein spezifisches Gewicht ist nach Hermann 4,06, während das des gewöhnlichen Zirkons nach Breithaupt <sup>1)</sup> von 4,5 bis 4,8 schwankt; es ist also in dem Maafse niedriger als sein Gehalt an Kieselsäure gröfser ist, als beim gewöhnlichen Zirkon. Da aber die Krystallform des Auerbachits mit der des Zirkons, die kleinen Unterschiede in den Winkeln <sup>2)</sup> abgerechnet, gleich ist, so spricht dieser Umstand ebenfalls dafür, den Zirkon für eine isomorphe Verbindung von Zirkonsäure und Kieselsäure zu betrachten, die nur nicht immer in einem und demselben Verhältnifs verbunden sind.

Die Unterschiede, die man in dem spezifischen Gewichte des Zirkons selbst gefunden hat, können vielleicht ebenfalls noch davon herrühren, dafs auch bei ihm nicht überall Zirkonsäure und Kieselsäure in einem gleichen Verhältnifs enthalten ist, vielleicht aber auch daher, dafs in einigen noch Titansäure oder wie Svanberg gefunden hat <sup>3)</sup> Norerde enthalten ist. Noch abweichendere und zwar niedrigere spezifische Gewichte haben bei gleicher Krystallform mit dem Zirkon der Oerstedtit und der Malakon, doch enthalten diese nach den Untersuchungen von Oersted und Scheerer Wasser (5,5 bis 3,03 Proc.), sind also nicht mehr in einem frischen, sondern in einem zersetzten Zustande <sup>3)</sup>. Im Oerstedtit giebt Oersted, neben der Zirkonsäure und Kieselsäure, noch Titansäure an.

1) Handbuch der Mineralogie von Breithaupt Bd. 3, S. 658 u. 661.

2) Vergl. Pogg. Ann. 1845 Bd. 65, S. 317.

3) Scheerer hat bekanntlich darüber eine andere Meinung aufgestellt.



VII. *Ueber das Aequivalent des Mangans und über eine neue Bildungsweise des Manganoxydes; von R. Schneider.*

Das Aequivalentgewicht des Mangans wurde bisher zu 27,56 (oder zu 344,68 für  $O = 100$ ) angenommen. Diese Zahl ist abgeleitet aus zwei Versuchen von Berzelius <sup>1)</sup>, in denen er die Menge von Chlorsilber bestimmte, die aus der Lösung einer bekannten Quantität wasserfreien Manganchlorürs durch Silberlösung gefällt wurde. Die Resultate der beiden Versuche waren folgende:

Angewandtes Manganchlorür.	Erhaltenes Chlorsilber	Aequivalent von Mn.
4,20775	9,575	344,631
3,063	6,96912	344,736

Da auch für diese Bestimmung die Bedenken zutrafen, die ich bei einer anderen Gelegenheit <sup>2)</sup> gegen die Anwendung von Chlormetallen bei Aequivalent-Bestimmungen ausgesprochen habe und da es bei der Wichtigkeit des Mangan-Aequivalentes wünschenswerth war, dasselbe aus einer längeren Versuchsreihe hergeleitet zu sehen, so veranlasste ich vor einiger Zeit Hrn. Rawack, in meinem Laboratorium eine solche Versuchsreihe auszuführen. Dabei wurde die Menge Wasser bestimmt, die eine bekannte Quantität reinen, mit aller Sorgfalt dargestellten Manganoxydoxyduls gab, wenn dasselbe im luftfreien, trocknen Wasserstoffstrome zu Manganoxydul reducirt wurde. Bedeutet  $a$  die angewandte Menge des Oxydoxyduls,  $h$  die Menge des erhaltenen Wassers, so berechnet sich das Aequivalent des Mangans nach der Gleichung:

$$x = \frac{1}{3} \left( \frac{32(a - 4 \cdot 0,8889 h)}{4 \cdot 0,8889 h} \right).$$

1) Pogg. Ann. Bd. 18, S. 74. — Berzel. Lehrbuch Bd. III, S. 1223.

2) Pogg. Ann. Bd. 101, S. 388.

Es muß zugegeben werden, daß diese Methode den strengen Anforderungen, die man an eine Aequivalent-Bestimmung stellen darf, nicht ganz entspricht: es ist klar, daß ein kleiner Fehler, der die Wasserbestimmung trifft, sich als ein verhältnißmäßig großer auf die Aequivalentzahl übertragen muß. Dennoch durfte von einer längern Reihe sorgfältig ausgeführter Versuche ein annähernd richtiger Werth erwartet werden.

Dem Apparate, in dem die Reduction bewirkt wurde, war die Einrichtung gegeben, daß der enge, zu einer langen feinen Spitze ausgezogene und schräg nach unten geneigte Schenkel der Reductionsröhre tief in die zur Aufnahme des Wassers bestimmte Chlorcalciumröhre hineinragte. Dieser Schenkel war außerdem, zur Vermeidung jeden Verlustes an Mn, auf einer Länge von 3 bis 4 Zoll lose mit ausgeglühten Asbestfäden angefüllt. Das Glühen des Oxydes im Wasserstoffstrom wurde so lange fortgesetzt, bis durchaus keine Wasserbildung mehr stattfand und der Inhalt der Reductionsröhre eine rein grüne Farbe angenommen hatte. Von der Wägung des hinterbliebenen Oxyduls wurde abgesehen, da diese Substanz bei der Temperatur, bis zu der sie in Glasgefäßen erhitzt werden kann, nicht dicht genug erhalten wird, als daß sie, ohne sofort eine theilweise Oxydation zu erfahren, der Luft ausgesetzt werden könnte <sup>1)</sup>.

Von neun Versuchen, die nach dieser Methode ausgeführt wurden und in denen die angewandten Mengen von Manganoxxydoxydul zwischen 1,6 und 11,6 Grm. schwankten, führe ich hier die sechs an, die die übereinstimmendsten Resultate ergeben haben.

- 1) Durch Anwendung höherer Temperaturen gelingt es, das Manganoxxydul unempfindlich gegen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft zu machen. Als dasselbe 4 Stunden lang in einer Porcellanröhre im Wasserstoffstrom der hellen Rothglühhitze ausgesetzt worden war, zeigte es sich, ohne eine weitere Reduction erfahren zu haben, stark zusammengesintert und behielt, selbst zum feinsten Pulver zerrieben, an der Luft seine grüne Farbe unverändert bei.

I. 4,149 Grm.  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gaben 0,330 Grm. Wasser. Daraus folgt das Aequivalent des Mangans = 27,052.

II. 4,649 Grm.  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gaben 0,370 Grm. Wasser. Daraus  $\text{Mn}$  = 27,029.

III. 6,8865 Grm.  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gaben 0,5485 Grm. Wasser. Daraus  $\text{Mn}$  = 26,999.

IV. 7,356 Grm.  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gaben 0,5855 Grm. Wasser. Darnach ist  $\text{Mn}$  = 27,025.

V. 8,9445 Grm.  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gaben 0,7135 Grm. Wasser. Daraus  $\text{Mn}$  = 26,942.

VI. 11,584 Grm.  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  gaben 0,9225 Grm. Wasser. Daraus  $\text{Mn}$  = 27,005.

Als Mittel aus diesen sechs Versuchen ergibt sich 27,009 oder in runder Zahl 27, also fast genau ein einfaches Multiplum vom Aequivalente des Wasserstoffs.

Diese Versuche waren ihrem Abschlufs nahe, als von anderen Seiten Mittheilungen über das Mangan-Aequivalent gemacht wurden.

v. Hauer <sup>1)</sup> bestimmte dasselbe, indem er wasserfreies schwefelsaures Manganoxydul durch trockenes Schwefelwasserstoffgas zu Schwefelmangan reducirte. Dabei fand er (im Mittel aus 9 Versuchen) den Sauerstoffgehalt des Sulfats zu 42,390 Proc. und demnach das Aequivalent des Mangans zu 27,5.

Wenngleich es zu Gunsten dieser Zahl spricht, dafs sie mit der von Berzelius auf anderem Wege erhaltenen fast genau übereinstimmt, so möchten doch die Versuche, aus denen sie hergeleitet ist, von Fehlerquellen schwerlich ganz frei geblieben seyn. Zugegeben auch, dafs das schwefelsaure Manganoxydul während des Trocknens bei höherer Temperatur unter Luftzutritt durch den Sauerstoff der Atmosphäre gar nicht alterirt wird, so darf doch nicht übersehen werden, dafs das Manganoxydul-Schwefelmangan, das beim Erhitzen des schwefelsauren Manganoxyduls in Schwefelwasserstoff vorübergehend gebildet wird, bei der Umwandlung in

1) Bericht der Wien. Acad. Math. naturw. Kl. Bd. XXV, S. 124.

Schwefelmangan hartnäckig Sauerstoff zurückhält. Auch Arfwedson<sup>1)</sup> erhielt beim Erhitzen von  $MnO$ ,  $MnS$  in  $HS$  aus 100 Theilen desselben nur 109,34 Theile Schwefelmangan, während (wenn  $Mn = 27,5$ ) 110,12 Theile oder (für  $Mn = 27$ ) 110,25 Theile hätten erhalten werden müssen. Dazu kommt ferner, daß bei höherer Temperatur das Schwefelmangan selbst zur Aufnahme von Sauerstoff sehr geneigt ist, so daß, wenn der Schwefelwasserstoffstrom nicht auf das Sorgfältigste von Luft befreit wird, stets eine neue Zufuhr von Sauerstoff stattfinden kann. Ich glaube nach diesem Allen nicht, daß eine Methode, die bei der Bestimmung des Cadmium-Aequivalentes<sup>2)</sup> zu unbezweifelt genauen Resultaten führte, in Bezug auf das Mangan-Aequivalent gleich günstige Resultate zu geben geeignet war.

Dumas<sup>3)</sup>, in seiner bekannten Abhandlung über die Aequivalente der einfachen Körper, gab an, daß er das Aequivalent des Mangans durch Reduction von künstlich bereitetem Mangansuperoxyd zu Manganoxydul im Wasserstoffstrom bestimmt und daß sich für dasselbe die Zahl 26 ergeben habe, »d'une manière absolue« wie ausdrücklich hinzugefügt wurde. Das Detail der Versuche, aus denen diese überraschende Zahl hergeleitet war, wurde vorläufig nicht mitgetheilt; man sah mit Spannung der Veröffentlichung derselben entgegen. Anstatt der Beweise für die Zahl 26 findet man indess in einer späteren Mittheilung von Dumas<sup>4)</sup> das Mangan-Aequivalent unter den Zahlen aufgeführt, die angeblich einfache Multipla vom halben Aequivalente des Wasserstoffs darstellen sollen und zwar mit 27,5, also um anderthalb ganze Wasserstoff-Einheiten höher als früher.

1) Pogg. Ann. Bd. 1, S. 50.

2) v. Hauer, Bericht der Wien. Acad. Mathem. naturw. Kl. Bd. XXV, S. 118.

3) Compt. rend. T. XLV, p. 709; Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 72.

4) Compt. rend. T. XVI, p. 951; Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 108, S. 324.

Die Fehlerhaftigkeit der Zahl 26 sucht Dumas <sup>1)</sup> jetzt (in seinem neuesten ausführlichen Memoire über die Aequivalente der einfachen Körper) durch die Vermuthung zu erklären, daß ein Theil des Manganoxyduls zu Mangan reducirt worden seyn könne. Nach meiner oben (S. 606) mitgetheilten Beobachtung ist mir dieß sehr unwahrscheinlich; dagegen glaube ich, daß Dumas die Schwierigkeiten, die sich der Darstellung eines genau nach der Formel zusammengesetzten Mangansuperoxydes (nach der Methode von Berthier) entgegenstellen, weit unterschätzt hat. Jedenfalls war es sehr gewagt, als Operationsbasis für eine Aequivalent-Bestimmung eine Substanz zu wählen, die ihren Wassergehalt erst wenig unter der Zersetzungstemperatur abgiebt, während zugleich ihr normaler Sauerstoffgehalt an sehr enge Temperaturgränzen gebunden ist.

Die Versuche Dumas's, (l. c.) bei denen sich das Aequivalent des Mangans zu 27,5 ergeben hat, sind nach derselben Methode ausgeführt, deren sich schon Berzelius bediente, d. h. es ist die Silbermenge bestimmt worden, die zur Fällung einer bekannten Quantität wasserfreien Manganchlortürs erforderlich war. Ich kann dieser Methode nicht den Grad von Zuverlässigkeit beimessen, den Dumas dafür in Anspruch zu nehmen scheint. Schon an anderen Orten habe ich mich dahin ausgesprochen, daß ich die Wahl von Chlormetallen als Grundlage für Aequivalent-Bestimmungen nicht unbedingt für eine glückliche halte, deshalb nicht, weil viele dieser Substanzen sehr hygroskopisch, und bei der Temperatur, der sie behufs der völligen Entwässerung ausgesetzt werden müssen, zur Aufnahme von Sauerstoff, theils aus der Luft, theils aus einer partiellen Zersetzung des angezogenen Wassers herrührend, außerordentlich geneigt sind. Mehr als bei manchen anderen Chlortüren dürfte dieß beim Manganchlortür der Fall seyn.

Theils die hier angedeuteten Bedenken gegen die Genauigkeit der von anderen Chemikern bei der Bestimmung des Mangan-Aequivalentes angewandten Methoden, theils

1) *Ann. d. chim. et phys.*, (3), T. LV, p. 129.

der Wunsch, durch eigene Versuche zu entscheiden, ob in der Eingangs mitgetheilten Versuchsreihe ein bedeutender Beobachtungsfehler untergelaufen sey, haben mich bewogen, selbst eine Bestimmung des Mangan-Aequivalentes zu versuchen. Ich habe mich dabei einer Methode bedient, ähnlich jener, die ich bei der Bestimmung des Nickel- und Kobalt-Aequivalentes <sup>1)</sup> angewandt habe, d. h. ich habe mit möglichst großer Genauigkeit das *Verhältniß zwischen dem Kohlenstoff- und Mangangehalte* im reinen neutralen oxalsauren Manganoxydul zu bestimmen gesucht. Da indeß die Oxyde des Mangans durch Erhitzen in Wasserstoffgas nicht zu Metall reducirt werden können, so hat sich der Mangangehalt des Salzes, unter gleichzeitiger Bestimmung des Wassers, nur auf indirectem Wege feststellen lassen. Aus der Differenz der angewandten Substanz und dem Wasser ergab sich das Gewicht des wasserfreien Salzes, aus der Differenz dieses und der daraus erhaltenen Kohlensäure das Gewicht des Mangans. Das Salz behufs seiner Verwendung zu den einzelnen Versuchen ganz zu entwässern habe ich gar nicht versucht, weil, wenn dieß auch gelungen wäre, der daraus etwa erwachsende Vortheil durch die Gefahr einer partiellen Oxydation des Manganoxyduls aufgewogen seyn würde.

Das oxalsaure Manganoxydul wurde dargestellt durch

- 1) Pogg. Ann. Bd 101, S. 387. Marignac (*Arch. ph. nat. (nouv. per.) T. I, p. 373*) hat gegen die Genauigkeit dieser Bestimmungen Zweifel erhoben. Er meint, das von mir angewandte oxalsaure Nickeloxydul könne etwas freie Oxalsäure, das oxalsaure Kobaltoxydul etwas kohlen-saures Salz oder basisches Salz enthalten haben. Ich begreife nicht, wie von zwei Salzen, die beide bei Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses von Oxalsäure erhalten wurden, das eine basisch, das andere sauer ausgefallen seyn soll; wenn eins, so hätte auch das andere sauer seyn müssen. Ich glaube mich überzeugt zu haben, daß sie es beide nicht gewesen sind. Auch sind meine Versuche mit Salzen von verschiedener Darstellung aufgeführt worden und es wäre doch sehr sonderbar, wenn der vermeintliche Ueberschuß an Säure, resp. Base in verschiedenen Fällen immer derselbe gewesen wäre. Uebrigens hat sich bei einem weiteren Versuche, den ich jetzt angestellt habe, die Zahl 29 für das Aequivalent des Nickels bestätigt gefunden (s. unten).

Fällen einer (filtrirten) Lösung von chemisch reinem schwefelsauren Manganoxydul mit einer (filtrirten) Lösung, von reinem kohlsauren Natron, Auswaschen des Niederschlags durch Decantiren, bis die abgegossene Flüssigkeit nicht mehr auf Schwefelsäure reagierte, längeres Behandeln desselben mit einem Ueberschuss einer kalt gesättigten (filtrirten) Lösung von chemisch reiner, zweimal umkrystallisirter Oxalsäure im Wasserbade, Filtration und vollständiges Auswaschen mit destillirtem Wasser. Das Auswaschen wurde von dem Punkte ab, wo die ablaufende Flüssigkeit gegen Lakmuspapier schon ganz neutral reagierte, noch längere Zeit fortgesetzt.

Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass das Salz beim Auswaschen mit kaltem Wasser keine Zersetzung erfährt, dass, nachdem die freie Oxalsäure verdrängt ist, in dem zu verschiedenen Zeiten aufgefangenen Waschwasser das Verhältniss der Oxalsäure zum Manganoxydul genau dasselbe ist. Zum Beweise dafür theile ich folgende Zahlen mit.

I. 400 CC. des Waschwassers wurden in zwei gleiche Theile getheilt. In der einen Hälfte wurde, nach Zusatz von Schwefelsäure, durch eine auf reines metallisches Eisen titrirte Lösung von übermangansaurem Kali die Oxalsäure bestimmt. (14 CC. der Manganlösung waren = 0,1 Grm. Eisen, also = 0,0648 Grm. wasserfreier Oxalsäure.) Es wurden verbraucht genau 6 CC. Dem entsprechen 0,02756 Grm. Oxalsäure in 200 CC. des Waschwassers. Die zweite Hälfte wurde zur Trockne abgedampft, der Rückstand bei Luftzutritt heftig geglüht und gewogen. Er bestand aus Manganoxydul und wog 0,029 Grm. Das Gewichtsverhältniss zwischen der Oxalsäure und dem Manganoxydul ist hiernach = 1 : 1,052.

II. Nachdem das Auswaschen längere Zeit fortgesetzt war, wurden wieder 400 CC. des Waschwassers aufgefangen und damit ebenso wie vorher verfahren. Es wurden für die eine Hälfte gebraucht 6,2 CC. übermangansaures Kali = 0,2848 Grm. Oxalsäure. Das Gewicht des Manganoxyd-

oxyduls aus der zweiten Hälfte betrug 0,030 Grm. Das Verhältniß der beiden Zahlen ist  $= 1:1,053$ , also fast genau ebenso wie im vorigen Versuche.

Das vollständig ausgewaschene oxalsäure Manganoxydul wurde mit Vermeidung aller Wärme getrocknet, anfangs zwischen schwedischem Filtrirpapier, später über Schwefelsäure. Das Salz enthält im lufttrockenen Zustande (die Oxalsäure zweibasisch genommen) 4 Aequivalente Wasser, wie schon Hausmann und Löwenthal, später auch H. Croft<sup>1)</sup> richtig angegeben haben. Die Angaben von Croft, daß von diesem Wasser bei 100° nichts abgegeben werde, habe ich bestätigt gefunden.

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieses Salzes ist im Allgemeinen nach dem bei der organischen Elementaranalyse bräuchlichen Verfahren bestimmt worden. Das zu den Verbrennungen benutzte Kupferoxyd war durch Calcination von reinem dünnem Kupferblech erhalten. Es wurde direct aus einem geräumigen, langhalsigen Glaskolben, in den es heiß eingefüllt war, in die Verbrennungsröhre geschöpft. Das Mischen des Oxalates mit dem Kupferoxyd geschah in der Verbrennungsröhre selbst mittelst eines starken, am Ende etwas verjüngten und korkzieherartig gewundenen Glasstabes. Die Verbrennung wurde in einem langsamen Strom von atmosphärischer Luft ausgeführt, die vor ihrem Eintritt in die Verbrennungsröhre durch eine Schwefelsäure-Flasche und durch 2 anderthalb Fufs lange, mit Kalistücken gefüllte Röhren hindurchgeleitet worden war. Das zur Aufnahme des Wassers bestimmte Chlorcalcium war, um ihm einen etwaigen Gehalt an CaO sicher zu nehmen, mit Salmiak geschmolzen. Um der Zuverlässigkeit des Apparates und der Reinheit des angewandten Kupferoxydes ganz sicher zu seyn, habe ich, ehe zu den eigentlichen Verbrennungen geschritten wurde, eine Scheinverbrennung mit chemisch reiner, krystallisirter Oxalsäure ausgeführt und dabei Resultate erhalten, die den theoretischen Voraussetzungen genau entsprachen.

Die Bestimmungen selbst haben Folgendes ergeben.

1) *Chem. Gaz.* 1857. 62.



I. 1,5075 Grm. Substanz (erste Darstellung) gaben 0,306 Grm. Wasser und 0,7445 Grm. Kohlensäure.

II. 2,253 Grm. Substanz (zweite Darstellung; am längsten über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0,4555 Grm. Wasser und 1,1135 Grm. Kohlensäure.

III. 3,1935 Grm. Substanz (dritte Darstellung, nur kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet) gaben 0,652 Grm. Wasser und 1,5745 Grm. Kohlensäure.

IV. 5,073 Grm. Substanz (erste Darstellung) gaben 1,028 Grm. Wasser und 2,507 Grm. Kohlensäure.

Die Resultate in tabellarischer Uebersicht sind:

No. des Versuchs	Angewandte Mengen in Grm.	Gehalt an C. in Grm.	Gehalt an Mn in Grm.	Aequivalent des Mn.
I.	1,5075	0,20305	0,457	27,008
II.	2,253	0,30368	0,684	27,028
III.	3,1935	0,42941	0,967	27,023
IV.	5,073	0,68373	1,538	27,015

Mittel: 27,019.

Läfst man, was gewifs statthaft ist, den unbedeutenden Decimalbruch dieser Mittelzahl unberücksichtigt, so ergibt sich aus den mitgetheilten Bestimmungen das Aequivalent des Mangans, auf das des Kohlenstoffs (6) bezogen = 27. Dasselbe ist also ein einfaches Multiplum vom Aequivalent des Wasserstoffs.

Berechnet man die Resultate der obigen Bestimmungen procentisch, so ergeben sich Zahlen, die den der Formel  $C_4 Mn_2 O_8 + 4 aq.$  entsprechenden bis auf geringe Differenzen angenähert sind, wie die folgende Uebersicht zeigt:

	Berechnet nach $C_4 Mn_2 O_8 + 4 aq.$	Vers. I.	Vers. II.	Vers. III.	Vers. IV.
$Mn_2 = 54$	30,337 Proc.	30,315	30,359	30,280	30,317
$C_4 = 24$	13,483 "	13,469	13,479	13,446	13,478
$O_8 = 64$	35,956 "	35,918	35,945	35,858	35,941
$4 aq. = 36$	20,224 "	20,298	20,217	20,416	20,264
	178. 100.	100.	100.	100.	100.

Das zu Versuch II benutzte Salz war am längsten, das zu Versuch III angewandte nur kurze Zeit über Schwefel-

säure getrocknet worden, daher in jenem Falle der niedrigste, in diesem der höchste Wassergehalt. Versuch I und IV sind mit demselben Praeparate angestellt worden.

Versuche, den Wassergehalt des oxalsauren Manganoxyduls aufser im Wege der Verbrennung mit Kupferoxyd, unmittelbar durch Erhitzen des Salzes und Auffangen des Wassers in einer gewogenen Chlorcalciumröhre zu bestimmen, haben gezeigt, daß je nach der Schnelligkeit des Erhitzens sehr abweichende Resultate erhalten werden. Bei schnellem Erhitzen wird ein Theil des Wassers zersetzt; in diesem Falle entweichen aufser Kohlensäure auch Kohlenoxydgas und Kohlenwasserstoff. Als 2,129 Grm. oxalsaures Manganoxydul (zweite Darstellung), dessen Kohlenstoffgehalt 13,48 Proc. betrug, im Luftstrome durch *schnelles* Erhitzen zersetzt wurden, betrug das Gewicht der daraus entwickelten Kohlensäure 0,880 Grm. = 11,27 Proc., es waren folglich von dem Gesamt-Kohlenstoffgehalte des Salzes 2,2 Proc. als Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff fortgegangen.

Bei einem anderen Versuche (angestellt mit dem Salze der dritten Darstellung) wurden bei *schnellem* Erhitzen 19,722 Proc. Wasser erhalten, dagegen bei *sehr langsamer* Zersetzung, unter fleißigem Wenden der Kugelhöhre, 20,276 Proc., nämlich aus 3,131 Grm. Substanz 0,635 Grm. Wasser. Das letztere Resultat stimmt mit der bei den Verbrennungen (Vers. I und IV) gefundenen Wassermenge fast genau überein. Hieraus folgt, daß bei sehr langsamem Erhitzen des oxalsauren Manganoxyduls die ganze Menge des darin enthaltenen Wassers unzersetzt ausgetrieben werden kann.

Als der nach beendigter Wasserbestimmung in der Kugelhöhre enthaltene Rückstand (zum größten Theil wohl aus Manganoxoxydyl bestehend) im Sauerstoffstrome bis zum Glühen erhitzt wurde, zeigte sich, während die Substanz allmählich eine dunkel schwarzbraune Farbe annahm, eine fortwährende Gewichtszunahme bis zu dem Punkte, wo das Verhältniß zwischen dem Mangan- und Sauerstoffgehalte der Formel des Manganoxyses entsprach. Aus 2,129 Grm.

oxalsauren Manganoxyduls (zweite Darstellung) dessen Mangangehalt (s. Vers. II) 30,359 Proc. also 0,646 Grm. betrug, wurde erhalten 0,932 Grm. Oxyd. Es entsprechen aber 0,646 Grm. Mangan 0,933 Grm. Manganoxyd.

Bei einem zweiten Versuche wurden aus 3,131 Grm. des Oxalates (erste Darstellung), dessen Mangangehalt (Mittel aus Vers. I und IV) 30,316 Proc., also 0,949 Grm. betrug, 1,374 Grm. Oxyd erhalten. Die Formel  $Mn_2 O_3$  verlangt 1,371 Grm.

Um das auf diese Weise erhaltene Oxyd weiter als Manganoxyd zu identificiren, habe ich jodometrisch die Menge Chlor bestimmt, die ein bekanntes Gewicht desselben bei der Zersetzung durch kochende Salzsäure gab.

Das durch 0,2 Grm. des Oxydes freigemachte Jod entsprach 51,8 CC. einer Jodlösung, die im CC. 0,00634 Grm. Jod enthielt; es betrug also 0,328412 Grm. Dieser Menge Jod entspricht aber 0,02068 Grm. Sauerstoff.

Es berechnet sich, wenn  $Mn = 27$ , für 0,2 Grm. Manganoxyd der Gehalt an disponiblen Sauerstoff zu 0,02052 Grm., also fast genau so groß, wie er bei der Messung gefunden wurde.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß die niederen Oxyde des Mangans beim starken Glühen im Sauerstoffgas vollständig in Manganoxyd ( $Mn_2 O_3$ ) verwandelt werden. Ich habe nicht versucht, ob bei einer ähnlichen Behandlung das Mangansuperoxyd unter Verlust von Sauerstoff gleichfalls in Oxyd verwandelt wird; ich halte dies aber für sehr wahrscheinlich.

VIII. *Ueber das Aequivalent des Nickels;*  
*von R. Schneider.*

**W**ie bereits oben (S. 610) in der Note bemerkt wurde, hat Marignac gegen die Genauigkeit der von mir ausgeführten Bestimmungen des Nickel- und Kobaltäquivalentes Bedenken erhoben. Obgleich ich überzeugt bin, daß wenn die von mir aufgestellten Zahlen wirklich einen Fehler einschließen sollten, sich dieser doch nicht in dem Sinne der Einwendungen von Marignac erklären würde, so habe ich dennoch geglaubt, einem so kompetenten Urtheil gegenüber, wie es Marignac in derartigen Arbeiten zusteht, die Richtigkeit meiner früheren Resultate einer nochmaligen Prüfung unterwerfen zu müssen. Indem ich mir vorbehalte auf einige neuere Bestimmungen des Kobaltäquivalentes bei einer spätern Gelegenheit zurückzukommen, theile ich hier das Resultat einiger Versuche mit, die ich unter Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmaafsregeln angestellt habe, um zu entscheiden, ob das Aequivalent des Nickels wirklich höher liegt als 29.

Ich habe mich dabei im Allgemeinen desselben Verfahrens bedient wie bei den früheren Versuchen, d. h. ich habe das Verhältniß des Nickel- und Kohlenstoffgehaltes im neutralen oxalsauren Nickeloxydul bestimmt. Das angewandte Salz war von einer besonderen Darstellung und zwar war es erhalten durch Fällen einer schwach sauren Lösung von reinem Chlornickel durch kohlen-saures Natron, längere Digestion des vollständig ausgewaschenen Niederschlages mit einer Lösung von chemisch-reiner Oxalsäure und Auswaschen des Oxalates, bis das Waschwasser nicht im Geringsten mehr sauer reagirte. Das auf diese Weise erhaltene Salz war von Chlor und Natron völlig frei. Es wurde zu den folgenden Bestimmungen verwandt, nachdem es einige Stunden im Wasserbade getrocknet war. Es hatte dabei fast ein Drittel seines Wassergehaltes (s. meine frühere Ab-

handlung) verloren und war annähernd nach der Formel  $C_4N_2O_8 + 4aq.$  zusammengesetzt.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

I. 2,985 Grm. oxalsaures Nickeloxydul gaben bei der Verbrennung mit gekörntem Kupferoxyd im Luftstrome 1,421 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,38755 Grm. oder 12,9832 Proc. Kohlenstoff.

II. 2,2635 Grm. desselben Salzes gaben nach der Zersetzung im Luftstrome und nach starkem Erhitzen des Rückstands in Sauerstoff bei der Reduction im Wasserstoffstrome 0,711 Grm. oder 31,4115 Proc. Nickel.

III. 5,2 Grm. desselben Salzes gaben auf dieselbe Weise behandelt 1,633 Grm. = 31,4038 Proc. Nickel.

Der Mittelwerth aus den beiden Nickelbestimmungen ist 31,4076. Es verhält sich aber

$$12,9832 : 31,4076 = 12 : 29,029.$$

Das Aequivalent des Nickels, auf das des Kohlenstoffs bezogen, ergibt sich also aus diesen Versuchen zu 29,029. Die Mittelzahl der früheren Bestimmungen war 29,025.

Ich habe hiernach keinen Grund, in Bezug auf das Aequivalent des Nickels an der Richtigkeit meiner früheren Angaben zu zweifeln. Da auf die zweiten und dritten Decimalstellen kein besonderer Werth zu legen ist, so versteht es sich von selbst, daß anstatt der direct gefundenen Zahl 29,027 (Mittel aus sämtlichen Bestimmungen) mit gleicher Wahrscheinlichkeit die runde Zahl 29 (oder 362,5 für  $O=100$ ) für das Aequivalent des Nickels angenommen werden kann. Diese Lizenz erscheint in dem vorliegenden Falle um so statthafter, als die Fehler, von denen die einzelnen Bestimmungen am ehesten getroffen werden konnten, auf die gesuchte Aequivalentzahl hinaufrückend wirken mußten. Die eine Fehlerquelle kann daraus entspringen, daß ein kleiner Theil des Kohlenstoffs, etwa bei einer zu schnell ausgeführten Verbrennung, sich der völligen Oxydation entzieht; die andere daraus, daß das reducirte Nickel, wenn der Rückstand von der Zersetzung des Oxalates nicht zuvor stark in Sauerstoff erhitzt wird, hartnäckig kleine Mengen

von Kohlenstoff zurückhält. Beide Fehler addiren sich und lassen offenbar das Aequivalent zu hoch finden.

Marignac (l. c.) hat das Aequivalent des Nickels zu bestimmen gesucht theils aus dem wasserfreien schwefelsauren Salze durch Austreiben der Schwefelsäure bei sehr starker Glühhitze, theils aus dem wasserfreien Chlorür durch Ausfällen des Chlors mittelst Silberlösung. Die von ihm für Ni erhaltenen Werthe schwanken zwischen 29,20 und 29,64. — Ich kann mich nicht überzeugen, daß diese Methode zuverlässiger ist als die von mir gewählte. Es ist jedenfalls sehr schwierig, aus dem schwefelsauren Nickel-oxydul durch bloßes Erhitzen die Schwefelsäure völlig auszutreiben und den Rückstand, wenn er als Oxyd gewogen werden soll, auf ein constantes Gewicht zu bringen. Für nicht minder schwierig halte ich die Darstellung von trockenem, *völlig oxydfreiem* Nickelchlorür; selbst wenn das Entwässern des Salzes in einer Atmosphäre von Chlorwasserstoffgas bewirkt wird, dürfte sich schwer eine Aufnahme von Sauerstoff vermeiden lassen, wofern Luft und Feuchtigkeit nicht *völlig* abgehalten werden. Ich lasse dahingestellt, inwieweit sich dieser Bedingung in aller Strenge genügen läßt, wenn man das Chlornickel behufs der völligen Entwässerung *12 Stunden lang* im Chlorwasserstoffstrome der *Rothglühhitze* aussetzt, wie es bei Dumas's <sup>1)</sup> neueren Versuchen, bei denen gleichfalls von der Zusammensetzung des Chlornickels ausgegangen und bei denen Ni = 29,5 gefunden wurde, geschehen ist.

Es möge schließlichsch auf aufmerksam gemacht werden, daß nach einer Mittheilung von Erdmann <sup>2)</sup> bei Versuchen über das Aequivalent des Nickels, die 1845 von ihm selbst und Marckand — ohne Zweifel mit großer Sorgfalt — angestellt wurden, sich Werthe ergaben zwischen 29,1 und 29,3. Es wurde dabei reines Nickel-oxydul durch Wasserstoff reducirt. Erdmann fügt ausdrücklich hinzu, daß er Grund habe, den Versuch, bei

1) *Annal. de chim. et phys.* (3) *LV*, 149.

2) *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 82, S. 76.

dem die *kleinste* Zahl (29,1) erhalten wurde, für den *genauesten* zu halten. Ich glaube in dieser Angabe eine Stütze für die Richtigkeit der von mir aufgestellten Zahl finden zu dürfen.

### IX. Ueber Aequivalente und Aequivalentbestimmung im Allgemeinen; von R. Schneider.

Es ist gewiß sehr verdienstlich und für die Entwicklung der Wissenschaft unbezweifelt förderlich, den Gesetzmäßigkeiten nachzuforschen, die die Aequivalentgewichte der einfachen Körper untereinander zeigen. Die Bemühungen der Chemiker in dieser Richtung, namentlich die Zusammenstellung der Aequivalentzahlen in Reihen, wie sie neuerdings Pettenkofer und Dumas in geistvoller Weise versucht haben, dürfen als wichtige Vorarbeiten für die Aufstellung eines natürlichen Systemes bezeichnet werden. — Mir scheint indeß, man sollte beim Nachweise jener Gesetzmäßigkeiten vorsichtiger zu Werke gehen, als es bisher von einigen Seiten geschehen ist. Gesetze können nur auf bewiesenen Thatsachen beruhen, — so lange es an solchen fehlt, kann auch von Gesetzen nicht die Rede seyn. Ich stimme Schafarik <sup>1)</sup> vollkommen darin bei und preise es ein großes Glück, daß die heutige Chemie nicht mehr ein *bloßes* Aggregat von Thatsachen ist; ein solches aber wäre immer noch besser, als ein Aggregat von unbewiesenen Hypothesen.

Es soll nach Hrn. Dumas's Ansicht etwas Gesetzmäßiges seyn, daß verschiedene Elemente ein gleich großes Aequivalent haben. Zuerst <sup>2)</sup> wurde die Gültigkeit dieses Satzes an den Aequivalenten *des Mangans* und *des Chroms*

1) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 109, S. 100.

2) Compt. rend. T. XLV, p. 718.

nachzuweisen versucht, die angeblich beide = 26 seyn sollten. Wie oben (S. 608) bemerkt wurde, ist Dumas bereits genöthigt gewesen, die Zahl 26 für Mn, obgleich mit so großer Bestimmtheit angekündigt, als unrichtig zurückzuziehen. Gesetzt aber auch, Mn wäre wirklich = 26 gewesen, so würde doch daraus die Gleichheit des Mangan- und Chromaequivalentes noch nicht gefolgt seyn, denn Cr ist nach den Untersuchungen von Peligot<sup>1)</sup> nicht, wie Hr. Dumas angiebt, = 26, sondern = 26,24 und es erscheint, so lange nicht experimentale Beweise dazu berechtigen, unstatthaft, diese Zahl zu 26 abzurunden. Am wenigsten hätte dieß nur zu Liebe jener vermutheten Gesetzmäßigkeit geschehen dürfen. *Die Aequivalente des Mangans und des Chroms sind also entschieden nicht gleich groß.*

Neuerdings ist Dumas<sup>2)</sup> bemüht gewesen, das Verhältniß 1 : 1 an den Aequivalenten des Nickels und Kobalts nachzuweisen. Beide sind nach seinen Bestimmungen = 29,5. Nach dem oben (S. 618) Angeführten und nach den Resultaten meiner eigenen Bestimmungen beider Zahlen habe ich triftigen Grund, auch in diesem Falle das stricte Zutreffen jener Gesetzmäßigkeit vorläufig in Zweifel zu ziehen. Auch die specifische Wärme beider Metalle spricht keineswegs für die Gleichheit ihrer Aequivalente. Die specifische Wärme des Nickels ist nach der Bestimmung von Regnault 0,1109, die des Kobalts = 0,1069. Diese Zahlen sind also nicht gleich groß, was sie seyn müßten, wenn Nickel und Kobalt dasselbe Aequivalent hätten; dagegen sind sie den von mir aufgestellten Aequivalentenzahlen (Ni = 29 und Cr = 30) sehr günstig, sie sind nämlich diesen fast genau umgekehrt proportional, denn;

$$0,1109 : 0,1069 = 30 : 28,99.$$

Wenn sich aus der Beziehung dieser Zahlen allein auch die Richtigkeit der Aequivalente nicht beweisen läßt, so darf sie doch gewiß als eine Stütze dafür betrachtet werden.

Die angebliche Gleichheit der Aequivalente von Cer

1) *Annal. de chim. et phys.* (3) XII. p. 528.

2) *Annal. de chim. et phys.* (8) LV. p. 150.



und Lanthan (46), Didym und Molybdän (48), Platin und Iridium (99), Rhodium und Ruthenium (52), Beryllium und Lithium (7) wird gewiss Niemand als ausgemachte Sache betrachten. Die meisten dieser Zahlen bedürfen noch der weiteren Bestätigung. Ob die Aequivalente des Stickstoffs und des Siliciums gleich (14) zu setzen sind, wird von der weitem Entscheidung der Frage abhängen, ob der Kieselsäure die Formel  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{SiO}_3$  zukommt. Wie manche Gründe auch zu Gunsten der ersteren Formel sprechen, so darf doch die letztere keineswegs schon als völlig widerlegt angesehen werden. Entschieden günstig für diese ist der Umstand, daß nur die Zahl 21 (nicht 14) zu den Aequivalenten des Kohlenstoffs (6) und des Bors (11) in einem regelmässigen Differenzverhältniß steht, worauf schon Pettenkofer <sup>1)</sup> ausdrücklich aufmerksam gemacht hat.

Mir scheint nach diesem Allen, *die Annahme, daß verschiedene Elemente dasselbe Aequivalent haben, müsse vorläufig als unbewiesen betrachtet werden.*

Es soll ferner nach Dumas (l. c. S. 198) etwas Gesetzmässiges seyn, daß gewisse Aequivalentzahlen einfache Multipla vom Viertel des Wasserstoff-Aequivalentes darstellen. Unter anderen rangirt das Aequivalent des Strontiums mit 43,75 in dieser Reihe. Ich halte es für gewagt, in dieser Höhe der Zahlen für ein Viertel vom Wasserstoff-Aequivalente eintreten zu wollen, wenn, selbst in der Hand des Hrn. Dumas, bei weit niedrigeren Zahlen, z. B. beim Mangan-Aequivalente, Schwankungen oder Irrthümer um *anderthalb ganze Wasserstoff-Einheiten* möglich sind. Sind einmal Viertel adoptirt, so wird man consequenterweise auch Multipla vom Achtel des Wasserstoff-Aequivalentes zugeben müssen. Ich halte ein solches Verfahren geradezu für verderblich: es ruft bei weniger Unterrichteten und minder Urtheilsfähigen falsche Begriffe über die Leistungsfähigkeit unserer Methoden hervor und es läßt wichtige Fragen als abgeschlossen und erledigt erscheinen, die es in der That nicht sind. Je kleiner man die Einheit

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 197.

annimmt, das ist klar, desto mehr müssen die Versuchszahlen sich Multiplen *dieser* Einheit nähern; ob und inwieweit sie damit der Wahrheit angenähert sind, das bleibt vorläufig eine offene Frage.

Wenn man erwägt, wie viele Methoden, die sonst für genau gehalten wurden, jetzt als ungenau erkannt sind, — wie viele Substanzen, die man als chemisch rein betrachtete, sich bei späteren Untersuchungen als unrein erwiesen haben, — in Bezug auf wie viele die Ansichten über ihre Constitution haben geändert werden müssen, so kann man nicht umhin, der Vermuthung Raum zu geben, daß viele unserer Aequivalentzahlen noch mit erheblichen Fehlern behaftet sind. Die Erfahrungen der letzten Jahre lassen diese Vermuthung nur zu gegründet erscheinen. Das Aequivalent des Antimons wurde bis in die neueste Zeit, wie ich (1856) gezeigt habe, um etwa 8 ganze Wasserstoff-Einheiten zu hoch angenommen. Die Bestimmung des Tantalaequivalentes konnte, so lange man von der Existenz des Niobs nicht Kenntniß hatte, bei aller darauf verwandten Sorgfalt wohl schwerlich genau ausfallen. Die von Berzelius gefundene Zahl 92,2 (oder 1152,87 für  $O = 100$ ) mußte schon aus diesem Grunde fehlerhaft seyn. Dieselbe schloß aber, wie H. Rose <sup>1)</sup> neuerlich gezeigt hat, einen noch weit größeren Fehler ein, dadurch herbeigeführt, daß Berzelius das Schwefeltantal und die Tantalsäure gleich constituirt betrachtet hatte. Aus der Zusammensetzung des Tantalchlorids hat H. Rose jetzt das Aequivalent des Tantals zu 68,8 (also annähernd 69) bestimmt.

Dumas scheint hiervon nicht Notiz genommen zu haben: er stellt <sup>2)</sup> das Aequivalent des Tantals = 92 (oder 93) mit denen des Zinns (59) und des Titans (25) in eine Reihe zusammen und findet in der gemeinschaftlichen Differenz von 34, die diese Zahlen zeigen, die gesetzmäßige Verknüpfung zwischen denselben. Was hier als Gesetz-

1) Ber. der Berl. Acad. 1856, S. 385. — Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 246. — Jahresbericht für 1856, S. 367.

2) Compt. rend. *XLV*, p. 730.

mässigkeit erscheint, ist offenbar nur Zufall: — die Zahl, die sich anscheinend dem Gesetze fügt, liegt um 24 ganze Einheiten von der Wahrheit entfernt <sup>1)</sup>).

In solchen Beispielen, die sich leicht vermehren liessen, liegt Aufforderung genug, da wo man einzelnen Abweichungen von der gewöhnlichen Regel begegnet, nicht gleich neue Gesetze zu finden, sondern vorläufig Einiges auf Rechnung unserer beschränkten Kenntnisse zu schreiben. So lange wir in den Ganzen Fehler, oft noch grosse Fehler begehen, scheint mir die Aufstellung von Gesetzen, die die genaueste Kenntniss der Aequivalentzahlen bis auf Viertel voraussetzt, ein gewagtes Unternehmen.

Unter diesem Gesichtspunkte betrachtet, erweist sich selbst die zuerst von Maumené, später in erweitertem Maasse von Dumas angenommene Regelmässigkeit, wonach eine grössere Zahl von Aequivalenten einfache Multipla nach dem halben Aequivalente des Wasserstoffs seyn sollen, als nicht genügend motivirt. Ich musz Strecker <sup>2)</sup> vollkommen darin beistimmen, dass die meisten Aequivalent-Bestimmungen noch nicht auf 0,25 (für  $H = 1$ ) genau sind, was doch der Fall seyn müsste, wenn für jene Regelmässigkeit eine allgemeinere Gültigkeit nachgewiesen werden sollte.

Von den 7 Aequivalenten, die Dumas früher <sup>3)</sup> in diese Gruppe zusammenstellte ( $Cl = 35,5$ ;  $Mg = 12,5$ ;  $Mn = 27,5$ ;  $Ba = 68,5$ ;  $Ni = 29,5$ ;  $Co = 29,5$ ;  $Pb = 103,5$ ) hat das des Magnesiums (12,5) bereits zurückgenommen werden müssen. Es spricht nicht eben zu Gunsten des fraglichen Gesetzes,

1) Vielleicht, dass die folgende Zusammenstellung sich bei genauerer Kenntniss der betreffenden Zahlen als zulässig ausweist:

25 . . . . .	Titan
25 + 24 = 49 . . . . .	Niob *)
25 + 24 + 10 = 59 . . . . .	Zinn
25 + 24 + 2 × 10 = 69 . . . . .	Tantal

\*) H. Rose (Ber. d. Berl. Acad. 1858, S. 408) bestimmte das Aequivalent des Niobs aus Niobchlorid zu 48,82.

2) S. dessen vortrefflichen Artikel »über Atomgewichte« im Handwörterbuch der Chemie, neue Auflage, Bd. II, S. 516.

3) *Compt. rend. T. XLVI, p. 951.*

dafs es gerade für die *niedrigste* von allen jenen Zahlen, an der die Gültigkeit desselben sich am leichtesten und am sichersten hätte müssen nachweisen lassen, entschieden nicht zutrifft. Anstatt des Magnesium-Aequivalentes sind jetzt <sup>1)</sup> die Aequivalente des Tellurs und Osmiums in die Reihe eingetreten, jenes mit 64,5, diefs mit 99,5: für beide Zahlen sind indess die Versuche, aus denen sie herrühren, noch nicht mitgetheilt worden. Die Zahl 64,5 für Tellur befindet sich weder mit der von Berzelius (64,14), noch mit der von v. Hauer <sup>2)</sup> gefundenen (64,0) in Uebereinstimmung. Für die Aequivalente des Mangans, des Nickels und auch für das des Kohalts glaube ich auf Grund meiner Bestimmungen die Gültigkeit des in Rede stehenden Gesetzes vorläufig bezweifeln zu müssen. Und so bleiben denn als solche Aequivalente, für die wiederholte sorgfältige Bestimmungen, namentlich auch die von Marignac aus früherer und neuer Zeit <sup>3)</sup>, Zahlen ergeben haben, die allerdings sehr nahe einfache Multipla von 0,5 sind, nur übrig die des Chlors (35,5), des Baryums (68,5) und des Bleis (103,5).

So entschieden ich nun der Ansicht bin, dafs diese Zahlen so lange unverändert beibehalten werden müssen, als nicht durch anderweitige Untersuchungen ihre Unrichtigkeit bewiesen ist, so glaube ich doch, dafs man denselben vorläufig keine andere Bedeutung beimessen darf, als die *vereinzelter Ausnahmen* von der allgemeinen Regel. Der Versuch, diese wenigen Ausnahmen schon jetzt zu einer *besonderen Regel* zusammenzufassen, mufs meiner Ansicht nach als verfrüht bezeichnet werden.

Es ist bemerkenswerth, dafs bei der grossen Mehrzahl der neueren Aequivalent-Bestimmungen Dumas's von der Zusammensetzung der Chloride ausgegangen worden ist. Schon bei früheren Gelegenheiten und auch auf den vorstehenden Seiten habe ich meine Bedenken gegen ein solches, in dieser Allgemeinheit angewandtes Verfahren geäu-

1) *Ann. de Chim. et phys.* (3) T. II, p. 516.

2) Sitzungsber. der Wien. Acad. Math. naturw. Kl. Bd. XXV, S. 139.

3) *Ann. d. Chem. u. Pharm.* Bd. 106, S. 165

fsert. Ich brauche sie hier nicht zu wiederholen. Indefs mögen einige Beispiele angeführt werden, an denen man sich leicht überzeugen kann, dafs jene Bedenken nicht ganz ungegründet sind.

Das Aequivalent des *Magnesiums* wurde seit der vortrefflichen Bestimmung desselben durch Marchand und Scheerer <sup>1)</sup> allgemein = 12 angenommen. Hr. Dumas <sup>2)</sup> stellte plötzlich die Zahl 12,5 dafür auf und liefs dieselbe in die Reihe der Zahlen eintreten, die nach ihm *gesetzlich* Multipla vom *halben* Aequivalente des Wasserstoffs sind. Er mufs, indem er dies that, von der Zuverlässigkeit der befolgten Methode und von der Reinheit des angewandten Präparates (Chlormagnesium) völlig überzeugt gewesen seyn; er würde sonst nicht eine Zahl *veröffentlicht* haben, die sich mit den bisherigen Annahmen so stark im Widerspruch befand, — er würde sie nicht zur *Nachweisung gesetzmässiger Beziehungen* benutzt haben. Wenn man nichtsdestoweniger in der neusten Veröffentlichung des Hrn. Dumas <sup>3)</sup> die Angabe findet, dafs alle die Bestimmungen des Magnesium-Aequivalentes, in denen früher von ihm die Zahl 12,5 erhalten wurde, wegen *Unreinheit* des angewandten Chlormagnesiums von einem Fehler behaftet gewesen seyn, so kann man einiges Befremden über die *eilfertigen* Schlüsse, die Hr. Dumas aus *unfertigen* Untersuchungen gezogen hat, kaum unterdrücken.

Bei fortgesetzten Versuchen, das Magnesium-Aequivalent aus der Zusammensetzung des Chlormagnesiums herzuleiten, hat Dumas Zahlen erhalten, die von 12,0 bis 12,6 hinaufreichen. Also Schwankungen um 0,6, d. h. *um 5 Proc. vom ganzen Magnesium-Aequivalente*! Es ist unter diesen Umständen darauf, dafs in der Mehrzahl der Versuche Zahlen um 12,25 erhalten wurden, wohl kein besonderer Werth zu legen. Schliesslich wird von Dumas auch zugegeben, dafs vorläufig

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 50, S. 385.

2) *Compt. rend. T. XLVI*, p. 951.

3) *Ann. de chim. et phys.* (3), T. LV, p. 190.

Poggendorff's Annal. Bd. CVII.

die Zahl 12 beibehalten werden könne. — Sie wird gewiß beibehalten werden, denn die Bestimmungen, aus denen sie abgeleitet ist, tragen das Gepräge der größten Zuverlässigkeit an sich, die Resultate der einzelnen Versuche zeigen keine größeren Schwankungen, als sie durch die Zahlen 11,98 und 12,05 ausgedrückt sind.

Fragt man nun nach dem Grunde jener bedeutenden Schwankungen in den Versuchen Dumas', so kann man ihn nur in der ungleichen Zusammensetzung des angewandten Chlormagnesiums finden; man kann aus den mitgetheilten Resultaten geradezu den Schlufs ziehen, dafs keins der nach vier verschiedenen Methoden dargestellten Präparate, deren sich Dumas bediente, genau nach der Formel und wahrscheinlich keins dem anderen gleich zusammengesetzt war. Dumas hat in diesem Falle selbst zugegeben, dafs es auferordentlich schwer sey, das Chlormagnesium vor einer Aufnahme von Sauerstoff zu schützen und dafs, wenn sie einmal stattgefunden hat, selbst die fortgesetzte Behandlung mit Chlorwasserstoffgas nicht im Stande sey, die Reinheit des Chlorides herzustellen. Das eben ist's, worauf sich meine Bedenken gegen die Zuverlässigkeit der angewandten Methode beziehen. Und es ist aller Grund zu der Annahme vorhanden, dafs viele andere Chloride, besonders diejenigen, die hygroscopisch sind, sich dem Chlormagnesium gleich oder ähnlich verhalten. Für einige derselben, namentlich für Chlorzink und Chlorwismuth, habe ich mehrfach Gelegenheit gehabt, mich davon zu überzeugen, wie schwer es ist, sie völlig frei von Sauerstoff zu erhalten.

Wird Chlorwismuth, das eine Spur von Feuchtigkeit angezogen hat, erhitzt, so entweicht Chlorwasserstoffgas und das zurückbleibende Chlorid enthält eine dem angezogenen Wasser entsprechende Menge von Oxyd oder Oxychlorid. Frühere Angaben von Jaquelin<sup>1)</sup> stimmen mit dieser Beobachtung vollkommen überein.

Es hat hiernach für mich nichts Befremdliches, dafs Dumas bei der Bestimmung des *Wismuth-Aequivalentes* aus

1) Journ. f. prakt. Chemie Bd. 14. S. 1.

einem durch fractionirte Destillation dargestellten Chlorwismuth ziemlich abweichende Resultate erhielt. Befremdlich ist nur, daß auch hier <sup>1)</sup> eine Zahl (214) zur *Veröffentlichung für reif und zur Nachweisung eines Gesetzes für stimmberechtigt* erachtet wurde, die kurze Zeit darauf <sup>2)</sup> von Hrn. Dumas selbst als unrichtig zurückgenommen werden mußte, weil sich zeigte, daß das Präparat, das zu der betreffenden Bestimmung gedient hatte, *unrein* (braun gefärbt) war. Die weiteren Bestimmungen haben Werthe zwischen 212 und 209,9 ergeben. Obgleich das Mittel aus denjenigen Versuchen, bei denen ein farbloses Chlorwismuth angewandt wurde, nahezu 210,5 beträgt, hat Dumas doch schließlich der Zahl 210 den Vorzug eingeräumt. Er motivirt dies mit dem Zugeständniß, daß die angewandte Methode (es wurde das Chlorwismuth durch kohlensaures Natron zersetzt und die abfiltrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silberlösung gefällt) einen Verlust an Chlor zulasse und also die niedrigste der gefundenen Zahlen am meisten Wahrscheinlichkeit für sich habe.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß dem Chlorwismuth durch Sodalösung die letzten Spuren von Chlor allerdings nur sehr schwierig entzogen werden, daß ferner bei einer fractionirten Destillation Sauerstoff und Feuchtigkeit der Luft nicht völlig abgehalten werden können, möchte auf die Zahl 210 kaum ein größerer Werth zu legen seyn, als auf die bisher angenommene 208. Diese ist von mir <sup>3)</sup> aus einer Reihe von 8 Versuchen (Oxydation von reinem Wismuth) hergeleitet worden, in denen die Resultate zwischen 207,5 und 208,5 schwankten. Es verdient bemerkt zu werden, daß die Zahl 208 sich in sehr naher Uebereinstimmung befindet mit derjenigen, die Dumas selbst aus der für die sogenannte Stickstoffgruppe aufgestellten Reihe ( $14 + 17 + 176 = 207$ ) abgeleitet hat.

1) *Compt. rend. T. XLVI, p. 951.*

2) *Annal. de chim. et phys. (3) T. LV, p. 176.*

3) *Pogg. Ann. Bd. 82, S. 303.*

Auch das Aequivalent des *Antimons* hat Dumas <sup>1)</sup> durch die Analyse des Chlorantimons zu bestimmen gesucht. Das angewandte Präparat war erhalten theils durch Behandeln von sehr reinem Antimon mit Chlor und mehrmalige Destillation des Productes über pulverförmiges Antimon, theils durch fractionirte Destillation des *käuflichen* Chlorantimons. Obgleich die Resultate untereinander ziemlich gut übereinstimmen, (die Gränzwerthe sind 121,63 und 122,32) so möchten doch auch hier, aus ähnlichen Gründen wie sie in Bezug auf das Chlorwismuth erörtert wurden, Zweifel über die *normale* Zusammensetzung des angewandten Chlorids erlaubt seyn. Schwerlich möchten verschiedene Personen nach diesem Verfahren genau dasselbe Resultat erhalten. Es verdient Beachtung, daß bei einem nach derselben Methode von H. Rose <sup>2)</sup> angestellten Versuche das Aequivalent des Antimons = 120,64 gefunden wurde. Diese Zahl stimmt mit der von mir <sup>3)</sup> aus der Zusammensetzung des reinen Schwefelantimons abgeleiteten (120,3) ziemlich genau überein.

1) *Annal. de chim. et phys.* (3) T. LV, p. 175.

2) Bericht der Berl. Acad. 1856, S. 239.

3) *Pogg. Annal.* Bd. 98, S. 293. — Ich muß an dieser Stelle der Behauptung des Hrn Dumas, daß Schwefelantimon bei der Reduction in Wasserstoff in beträchtlicher Menge verflüchtigt werde und daß deshalb eine genaue Bestimmung des Antimon-Aequivalentes auf diesem Wege unmöglich sey, entschieden widersprechen. Bedient man sich solcher Reductionsröhren, deren Kugel unter die Axe der Schenkel tief versenkt ist, so beschlägt allerdings während der Reduction die obere Wölbung der Kugel mit sublimirtem Schwefelantimon, aber in den Schenkel der Röhre gelangt davon nur sehr wenig und nur Spuren (in keinem meiner Versuche mehr als 0,002 Grm.) gehen in die zur Aufnahme des Schwefelwasserstoffs bestimmten Vorlage-Flüssigkeiten über. Bedingung hierbei ist freilich, worauf ich auch (l. c.) besonders aufmerksam gemacht habe, daß der Wasserstoffstrom sich während der ganzen Reduction nur langsam bewege. Das anfangs sublimirte Schwefelantimon kann gegen das Ende der Reduction durch vorsichtiges Wenden der Röhre leicht und ohne allen Verlust reducirt werden. Von dieser Seite ist also ein erheblicher Fehler nicht zu fürchten. Ein weit unbequemerer Umstand, auf den Hr. Dumas gar nicht geachtet zu haben scheint, ist der, daß das reducirte Antimon, selbst wenn es einen



Selbst das Aequivalent des *Eisens*, mit so großer Genauigkeit und mit so gleichlautenden Resultaten (aus der Zusammensetzung des Eisenoxydes) von Erdmann und Marchand<sup>1)</sup> und von Maumené<sup>2)</sup> zu 28 bestimmt, hat Hr. Dumas<sup>3)</sup> durch die Analyse des Eisenchlorids und des Eisenchlortürs *controliren* zu müssen geglaubt. Diese Control-Bestimmungen (zwei mit Eisenchlorid, eine mit Eisenchlortür) haben 28,1 (d. h. 351,25 für O=100) ergeben. Das angewandte Eisenchlortür war *lichtgelb* gefärbt, enthielt also Eisenchlorid oder Eisenoxyd. Erst als dem Chlorwasserstoffgas, worin man es entwässerte, etwas Wasserstoff beigemischt wurde, resultirte es farblos, enthielt aber nun *etwas metallisches Eisen*. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wurde dann in einem Versuche  $\text{Fe} = 27,99$  gefunden.

Ein Jeder, der mit Aequivalent-Bestimmungen vertraut ist, wird herausfühlen, um wie viel diese Methode der anderweitig zur Bestimmung des Eisen-Aequivalentes angewandten an Genauigkeit und Zuverlässigkeit nachsteht, — *wie wenig sie zur Controle jener geeignet ist*. Man muß sich

spiegelblanken Regulus darstellt, kleine Mengen von Schwefelantimon trotz stundenlangen Erhitzens im Wasserstoffstrome hartnäckig zurückhält. Indefs auch gegen den von dieser Seite drohenden Fehler hat sich die Bestimmung durch Anbringung der nöthigen Correction schützen lassen.

Wäre die Reduction des reinen Schwefelantimons ein so ungeeigneter Weg zur Bestimmung des Antimon-Aequivalentes, wie Hr. Dumas zu glauben scheint, so würde ich, angenommen Sb sey wirklich = 122, was ich durchaus noch nicht als ausgemacht betrachte, der Wahrheit wohl schwerlich so nahe gekommen seyn.

Die Differenz von 5, die zwischen dem von Dumas aufgestellten Antimonaequivalent (122) und dem Aequivalente des Jods (127) stattfindet, kann nur als ein schwacher Beweis für die Richtigkeit der ersteren Zahl gelten, so lange der Parallelismus zwischen den Aequivalenten der Salzbildner und denen der sogenannten Stickstoffreihe in der Differenz von 4,5 zwischen den Aequivalenten des Phosphors (31) und des Chlors (35,5), eine so gewichtige Ausnahme erleidet.

1) Journ. für pract. Chemie, Bd. 33, S. 1.

2) *Annal. de chim. et phys.* (3). T. XXX, p. 380.

3) *Annal. de chim. et phys.* (3) T. LV, p. 157.

in der That wundern, daß Dumas aus den Resultaten solcher Bestimmungen nicht einigen Argwohn gegen die unbedingte Leistungsfähigkeit der so allgemein von ihm benutzten Methode geschöpft hat.

Diese Beispiele mögen genügen, um zu zeigen, daß die oben angedeuteten Bedenken nicht ungegründet sind. Ich wiederhole es: *die Aequivalent-Bestimmung unter dem einseitigen Gesichtspunkte der Analyse von Chloriden erweist sich vor einer eingehenden Kritik als nicht haltbar*. Es liegt in der Natur der Sache, daß die analogen Verbindungsformen der verschiedenen Elemente, weil in ihrem Charakter und ihrem Verhalten so sehr von einander abweichend, sich nicht mit gleich gutem Erfolge für den Zweck der Aequivalent-Bestimmung benutzen lassen. Es gilt dies für die Oxyde ebenso gut wie für die Sulfurete und Chloride. Es ist die erste und wichtigste Aufgabe jeder Aequivalent-Bestimmung, eine Fehlerquellen möglichst ausschließende Form als Ausgangspunkt zu wählen. Ob nun *diejenigen* Chloride, die stark hygroskopisch sind, — die zugleich, wenigstens bei höherer Temperatur, das Wasser kräftig zersetzen und dadurch stets der Gefahr einer Sauerstoff-Aufnahme ausgesetzt sind, — ob diese als *solche* Formen betrachtet werden dürfen, — das ist die Frage, die ich glaube verneinend beantworten zu müssen, wie hoch ich auch die Genauigkeit der Chlorbestimmung als solcher anschlage.

Hr. Dumas <sup>1)</sup> hat einst laut geklagt über das unbedingte Vertrauen, das nach seiner Ansicht die Chemiker den von Berzelius bestimmten Aequivalentzahlen ohne eingehende Kritik und weitere Erörterung geschenkt haben; er wird es sicher billigen, wenn die Chemiker von heute darauf bedacht sind, in Bezug auf seine eigenen Arbeiten über denselben Gegenstand nicht in einen ähnlichen Fehler zu verfallen.

Berlin, im Juni 1859.

1) *Compt. rend. T. XIV, p. 538.*

X. *Ueber die Zusammensetzung des Cerits;  
von C. Rammelsberg.*

Während Vauquelin, Hisinger und Hermann im Cerit etwa 10 Proc. Wasser fanden, gaben Klaproth und Kjerulf nur ungefähr 5 Proc. an.

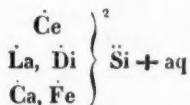
Bei Versuchen mit möglichst reinen Partikeln des Minerals erhielt ich als Glühverlust:

über der Lampe	auf dem Gebläse	im Strom von Wasserstoffgas
4,73	5,20	5,45
4,97	5,23	5,53
	6,40	6,44
Mittel 5,71 Proc.		

Das feine Pulver wird zwar von Chlorwasserstoffsäure zersetzt, doch enthält die Kieselsäure stets eine, obwohl sehr veränderliche Menge der Basen, so dafs man statt 20, wohl 30 Proc. und mehr von ihr erhält. Man zieht sie mit einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Natron aus, und schließt den Rest durch Schmelzen mit letzterem auf. Was die Trennung der Basen anlangt, so wurde die Auflösung derselben, nach möglichster Neutralisation der Säure, mit Zusatz von essigsaurem Natron zum Sieden erhitzt, um das Eisen abzuschcheiden, und das Filtrat mit Oxalsäure gefällt, oder auch umgekehrt die schwach saure Flüssigkeit zuerst mit Oxalsäure gefällt und dann mit Ammoniak zur Abscheidung des Eisens versetzt. Der oxalsäure Niederschlag wurde an der Luft geglüht und dann so lange mit Salmiaklösung ausgekocht, bis dieselbe mit Oxalsäure keine Fällung mehr gab. Dadurch lösten sich Lanthan- und Didymoxyd auf, welche durch Ammoniak gefällt wurden, worauf im Filtrat etwas Kalk zu bestimmen blieb.

	1.	2.	3.	4.	Mittel	Sauerstoff
Kieselsäure	20,60	18,11	17,88	20,13	19,18	9,96
Ceroxydul	69,89	64,42	64,68	70,71	64,55	9,55
Lanthan- u.						
Didymoxyd		6,92	7,64		7,28 <sup>1)</sup>	0,90
Kalk		1,25	1,36	1,43	1,35	0,38
Eisenoxydul		1,41	1,67		1,54	0,34
Wasser					5,71	5,09
					<u>99,61.</u>	

Mit Rücksicht darauf, daß die Kieselsäure wohl etwas mehr als das Mittel beträgt, verhalten sich die Sauerstoffmengen = 2 : 2 : 1, so daß der Cerit aus Singulosilicaten



besteht. Giebt es nun einen Cerit mit größerem Wassergehalt?

Bemerkenswerth ist, daß das Verhältniß der Basen unter sich in dem Theile des Minerals ein anderes ist, welcher durch die Säure nicht zersetzt war und mit der Kiesäure gemengt blieb (B) als in dem zersetzten Theile (A), nämlich:

	A	B
Kieselsäure	19,64	19,77
Ceroxydul	71,20	63,16
Lanthan- u. Didymoxyd	6,33	13,94
Kalk	1,47	0,71
Eisenoxydul	1,36	2,42
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

- 1) Ich habe ein Gemenge von  $\frac{3}{4}$  Lanthan und  $\frac{1}{4}$  Didym angenommen, und für letzteres das Atomgewicht 770 (nach eigenen Versuchen), für jenes das Mittel aus dieser Zahl und der für das Cer (575) genommen. Kjerulf hatte 8,57 Proc. beider Oxyde durch indirecte volumetrische Bestimmung erhalten.

Fast scheint es, als wäre der Cerit ein Gemenge der Silicate, die nicht mit gleicher Leichtigkeit von der Säure angegriffen würden.

# XI. *Beschreibung eines neuen Mikrometers; von Th. Petruschewsky in Kien.*

Der bekannte Versuch Newton's mit den Farbenringen, welche durch Interferenz der Strahlen in dem schmalen Raume zwischen einer Linse und einer planen Glastafel entstehen, wenn beide sich gegenseitig berühren, giebt uns ein Mittel an die Hand die Dicke dieses Zwischenraums an verschiedenen Stellen zu bestimmen. Bis jetzt begnügte man sich hiemit bei der Anwendung dieser Vorrichtung zum Messen kleiner Gröfsen. Es ist aber die Möglichkeit da, diese Vorrichtung so zu modificiren, dafs sie ein wirkliches Mikrometer darstelle, welches durch seine Genauigkeit und Empfindlichkeit, wie mir scheint, alle bis jetzt bekannten Instrumente dieser Art übertreffen mufs, ich sage wie mir scheint, weil ich selbst bis jetzt noch keine Messungen angestellt habe. Ich habe aber Hrn. Porro in Paris die Theorie dieses Mikrometers mitgetheilt mit der Bitte mir ein Exemplar anzufertigen, welches zur Beobachtung der durch verschiedene physische Ursachen bedingten Dimensionsveränderungen fester Körper eingerichtet sey. Von der bekannten Erfahrung und Geschicklichkeit des Hrn. Porro hängt natürlich der Grad der Genauigkeit ab, den dieses Instrument erlangen kann; daher begnüge ich mich hier mit der Darlegung der Theorie, auf der die Einrichtung dieses Instruments beruht.

1. Beim Aufeinanderlegen einer schmalen rechtwinkligen Glasplatte auf eine ähnliche, die einen der Axe eines gläsernen Rotationscylin-  
ders parallelen Abschnitt darstellt,

entstehen die bekannten farbigen Streifen, die der Berührungslinien beider Platten parallel laufen. Bei der Beobachtung dieser Platten durch irgend ein homogenes Licht des prismatischen Spectrums erhält man eine Reihe dunkler und heller Streifen homogenen Lichts.

2. Wenn irgend eine Ursache, z. B. die Ausdehnung eines festen Körpers, der mit dem Rande des oberen Glases in Berührung steht, seine Lage wenn auch um einen sehr kleinen Winkel ändert, so wird dadurch natürlich auch eine Veränderung der Berührungslinie beider Platten bedingt und zugleich werden sich die farbigen Streifen um eine gewisse Entfernung in der Richtung des sich senkenden Plattenrandes verrücken. Die Gröfse dieser Verrückung steht offenbar in einer gewissen Abhängigkeit vom Krümmungsradius der cylindrischen Oberfläche und folglich kann durch hinreichende Vergrößerung des Krümmungsradius eine Bewegung der farbigen Streifen erzielt werden, die um das Tausendfache die Bewegung des festen Körpers, der mit dem Rande der Glasplatte in Berührung steht, übertrifft.

3. Das Verhältnifs der linearen Verrückung der farbigen Streifen zur Gröfse der Bewegung des festen Körpers oder des Plattenrandes werde ich als Vergrößerung des Mikrometers bezeichnen. Die gegenseitige Abhängigkeit der Vergrößerung des Mikrometers, der Krümmungsradien und der Entfernung des Berührungspunktes der Glasplatte mit dem festen Körper von der Berührungslinie beider Glasplatten, läfst sich folgendermafsen bestimmen.

Es bezeichne  $g$  die Dicke der Luftschicht an der Stelle wo der in Rede stehende feste Körper die Glasplatte berührt,  $r$  die Entfernung dieses Punktes von der Berührungslinie beider Platten,  $R$  den Krümmungsradius des convexen Glases. So haben wir

$$g = \frac{r^2}{2R}$$

Bezeichnen wir durch  $\Delta g$  eine kleine Bewegung der Glasplatte, die durch irgend eine Ursache hervorgebracht wird, so haben wir

$$g + \Delta g = \frac{(r + \Delta r)^2}{2R}$$

und folglich

$$\Delta r = \sqrt{2R(g + \Delta g)} - r = \sqrt{2R(g + \Delta g)} - \sqrt{2Rg}$$

Für den Berührungspunkt an einer anderen Stelle, die um  $\varrho$  von der Berührungslinie entfernt ist, und bei der Dicke der Luftschicht  $\gamma$  an jener Stelle haben wir bei derselben Bewegung  $\Delta g$

$$\gamma + \Delta g = \frac{(\varrho - \Delta \varrho)^2}{2R}$$

$$\Delta \varrho = \sqrt{2R(\gamma + \Delta g)} - \sqrt{2R\gamma}$$

Woraus das Verhältniß der Vergrößerungen d. h.  $\frac{\Delta r}{\Delta g} : \frac{\Delta \varrho}{\Delta g}$  oder  $\frac{\Delta r}{\Delta \varrho}$  sich folgendermaßen ausdrücken läßt:

$$\frac{\Delta r}{\Delta \varrho} = \frac{\sqrt{2R(g + \Delta g)} - \sqrt{2Rg}}{\sqrt{2R(\gamma + \Delta g)} - \sqrt{2R\gamma}} = \frac{\sqrt{g + \Delta g} - \sqrt{g}}{\sqrt{\gamma + \Delta g} - \sqrt{\gamma}}$$

und wenn wir  $(g + \Delta g)$  und  $(\gamma + \Delta g)$  in den Grad  $\frac{1}{2}$  erheben, so erhalten wir:

$$g \left(1 + \frac{\Delta g}{g}\right)^{\frac{1}{2}} = g^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta g}{g} - \frac{1}{8} \frac{\Delta g^2}{g^2} + \frac{1}{16} \frac{\Delta g^3}{g^3} \dots\right)$$

$$\gamma \left(1 + \frac{\Delta g}{\gamma}\right)^{\frac{1}{2}} = \gamma^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta g}{\gamma} - \frac{1}{8} \frac{\Delta g^2}{\gamma^2} + \frac{1}{16} \frac{\Delta g^3}{\gamma^3} \dots\right)$$

Für  $\Delta g$ , welches hinreichend klein ist im Verhältniß zu  $g$  und  $\gamma$ , kann man sich begnügen mit zwei Gliedern der convergirenden Reihe, und in solchem Falle haben wir:

$$\frac{\Delta r}{\Delta \varrho} = \frac{g^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta g}{g}\right) - g^{\frac{1}{2}}}{\gamma^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta g}{\gamma}\right) - \gamma^{\frac{1}{2}}} = \frac{g^{-\frac{1}{2}}}{\gamma^{-\frac{1}{2}}} = \frac{\sqrt{\gamma}}{\sqrt{g}}$$

aber  $\sqrt{\gamma} : \sqrt{g} = \varrho : r$  folglich:

$$\frac{\Delta r}{\Delta \varrho} = \frac{\varrho}{r}$$

Das heißt die Vergrößerung eines und desselben Mikrometers in gewissen Gränzen ist umgekehrt proportional den Ent-

fernungen der Berührungspunkte des zu erforschenden Körpers von der Berührungslinie beider Platten.

Für zwei verschiedene Mikrometer bei einem und demselben  $r$  und  $\Delta g$  haben wir

$$g = \frac{r^2}{2R} \qquad g + \Delta g = \frac{(r + \delta r)^2}{2R}$$

$$\gamma = \frac{r^2}{2R'} \qquad \gamma + \Delta g = \frac{(r + \delta r)^2}{2R'}$$

$$\delta r = \sqrt{2R(g + \Delta g)} - \sqrt{r^2} \qquad \Delta r = \sqrt{2R'(\gamma + \Delta g)} - \sqrt{r^2}$$

Wenn wir statt  $g$  und  $\gamma$  ihre Gröfsen setzen, wäre:

$$\frac{\delta r}{\Delta r} = \frac{\sqrt{2R\left(\frac{r^2}{2R} + \Delta g\right)} - \sqrt{r^2}}{\sqrt{2R'\left(\frac{r^2}{2R'} + \Delta g\right)} - \sqrt{r^2}} = \frac{\sqrt{r^2 + 2R^2 \Delta g} - \sqrt{r^2}}{\sqrt{r^2 + 2R'^2 \Delta g} - \sqrt{r^2}}$$

aber  $r = \frac{R}{n}$ , wo  $n$  einen sehr großen Werth hat, folglich können wir  $\frac{R^2}{n^2}$  als eine sehr kleine Gröfse betrachten und erhalten:

$$\frac{\delta r}{\Delta r} = \frac{\sqrt{\frac{R^2}{n^2} + 2R^2 \Delta g} - \sqrt{\frac{R^2}{n^2}}}{\sqrt{\frac{R'^2}{n^2} + 2R'^2 \Delta g} - \sqrt{\frac{R'^2}{n^2}}} = \frac{\sqrt{2R^2 \Delta g}}{\sqrt{2R'^2 \Delta g}} = \frac{R}{R'}$$

d. h. die Vergrößerung zweier Mikrometer dieser Art ist proportional den Krümmungsradien ihrer Gläser.

Die Vergrößerung eines solchen Mikrometers überhaupt läßt sich durch folgende Formel bestimmen:

$$W = \frac{\delta r}{\Delta g} = \frac{\sqrt{2R(g + \Delta g)} - \sqrt{2Rg}}{\Delta g} = \sqrt{2R} \frac{\sqrt{g + \Delta g} - \sqrt{g}}{\Delta g}$$

Der Factor  $\frac{\sqrt{g + \Delta g} - \sqrt{g}}{\Delta g}$  kann umgeändert werden in:

$$\frac{\sqrt{g + \Delta g} - \sqrt{g}}{(g + \Delta g) - g} = \frac{\sqrt{g + \Delta g} - \sqrt{g}}{(\sqrt{g + \Delta g} - \sqrt{g})(\sqrt{g + \Delta g} + \sqrt{g})} \\ = \frac{1}{\sqrt{g + \Delta g} + \sqrt{g}}$$

oder der Kleinheit von  $\Delta g$  halber, in  $\frac{1}{2\sqrt{g}}$



folglich ist die Vergrößerung  $w = \frac{1}{2\sqrt{g}} \sqrt{2R}$ , oder wenn wir statt  $g$  seinen Werth setzen,  $W = \frac{R}{r}$ .

Beispielweise setzen wir  $R = 10$  Meter und  $r = 10$  Millim., so haben wir  $W = 1000$ ; für diesen Fall würde das Mikrometer 1000mal vergrößern; betrüge die Entfernung  $r$  20 Millim., so würde nur eine 500fache Vergrößerung stattfinden.

Ueberhaupt erweist sich aus der Formel  $W = \frac{R}{r}$ , daß in einem und demselben Instrumente die Vergrößerung eine veränderliche Größe ist; übrigens dieß ist kein wichtiger Umstand, indem sich stets die Vergrößerung sehr einfach berechnen läßt.

Nähmen wir eine Platte, deren Krümmungsradius 100 Metern gleich wäre, so erhielten wir eine 10000fache Vergrößerung, vorausgesetzt, daß die Entfernung des Berührungspunktes des zu erforschenden Körpers von der Berührungslinie beider Platten 10 Millim. betrüge.

Was die Construction dieses Instrumentes selbst betrifft, wäre hauptsächlich folgendes zu beobachten.

Es muß eine Einrichtung getroffen werden, vermittelt welcher man nach Belieben die Entfernung  $r$  vermindern könnte; zu diesem Zwecke könnte die eine Hälfte der oberen Platte etwas schwerer seyn als die andere, so daß durch Auf- und Abbewegung des festen Körpers vermittelt einer Mikrometerschraube wir stets die gewünschte erwähnte Entfernung herstellen könnten.

Zur Messung der Verrückung der Farbstreifen wäre nur ein Mikroskop mit schwacher Vergrößerung anzuwenden und durch den Brennpunkt desselben müßten parallele Fäden gezogen seyn. Das Mikroskop selbst muß beweglich seyn in der Richtung der Längsaxe der Glasplatte und seine Bewegung bestimmt werden mittelst eines beilegenden Maassstabes, der mit einem Nonius versehen wäre.

Zur größeren Genauigkeit müßte man nur die Streifen beobachten, welche weiter entfernt sind von der Berüh-

rungslinie beider Platten, weil diese Streifen dünner und greller bezeichnet sind.

---

XII. *Nachtrag zu der Abhandlung über die Constitution der elektrischen Spectra der verschiedenen Gase und Dämpfe; von Plücker.*

---

I o d.

215. Die angewandte Röhre bestand, wie gewöhnlich aus einer Kugel und einem weitem Cylinder, die durch eine Thermometerröhre mit einander verbunden waren. Die Elektroden waren von Aluminium und ragten an den beiden Enden in Kugel und Cylinder hinein. An dem weitem Cylinder war seitwärts, nahe der Thermometerröhre, eine engere Röhre angeschmolzen, die in ihrer Mitte einen Hahn hatte und, um Iod aufzunehmen, an dem entfernten Theile sich erweiterte. Ueber das Iod wurde Wasserstoffgas in das Innere des Haupttheiles des Apparates geleitet, und, nachdem alle Luft aus diesem fortgetrieben worden war, das freie Ende der Seitenröhre zugeschmolzen und der Hahn geschlossen. Dann wurde evacuirt, der Hahn geöffnet und wieder geschlossen, dann wieder evacuirt und diese Operation einige Male wiederholt. Auf diese Weise wurde eine Röhre durch Hrn. Geißler hergestellt, die Ioddampf von der angemessenen Dichtigkeit, neben einer kleinern Menge von Wasserstoffgas enthielt. Das Licht in Kugel und Cylinder war schön rehfarbig, in der engen Röhre schön grün. Das Spectrum des Iods ist, nächst dem Spectrum des Stickstoffs, eines der farbenreichsten. Während des Stroms condensirte sich Iod an der negativen Elektrode; Folge davon war die beobachtete Erscheinung

dafs nach einer Richtung der Strom leichter durch die Röhre ging als nach der andern. Bei jedem Oeffnen des Hahnes, nachdem der Strom längere Zeit hindurchgegangen war, schofs ein in sich zurückkehrender elektrischer Lichtstrom, *offenbar die zuströmende ponderable Materie ergreifend*, durch die ganze Länge der seitwärts angeschmolzenen Röhre, schwächer leuchtend jenseits des Hahnes.

Es wurden die nachstehenden Messungen vorgenommen:

Stellung des Fernrohrs.

Wasserstoffstreifen *Ha*, über den hinaus

nur schwaches Roth sich zeigte . . . 115° 28'

Schwarzer Raum.

	$\left\{ \begin{array}{l} \text{verwaschen} \\ 115 \quad 8,5 \\ 115 \quad 8,5 \\ 115 \quad 5 \\ 115 \quad 2,5 \\ 114 \quad 57,5 \\ 114 \quad 57,5 \\ 114 \quad 52,5 \end{array} \right.$
<i>Ja</i> . Vier rothe Streifen, durch dunkle Linien getrennt, von denen die mittlere 2',5 breit und ganz schwarz. Gränzen der Streifen	

<i>Jβ</i> . Sehr schöner einfacher Orangestreifen, zu dessen beiden Seiten Schwarz. Mitte	114 47
Zweite Gränze des an <i>Jβ</i> anstossenden schwarzen Raumes . . . . .	114 34,5
Zweite Gränze des folgenden hellen Raumes	114 29,5
Helle Linie in dem anstossenden dunklern Raume . . . . .	114 28
Zweite Gränze dieses Raumes . . . . .	114 26,5
Anstossender heller Raum, zweite Gränze .	114 23
Dunkler Raum bis zum folgenden Streifen.	

<i>Jγ</i> . Zwei Paare an einander liegender gelblich grüner Streifen. In dem ersten Paare ist der erste der beiden Streifen der hellere, in dem zweiten der zweite. Gränzen	$\left\{ \begin{array}{l} 114 \quad 21 \\ 114 \quad 15 \\ 114 \quad 7 \\ 114 \quad 1 \end{array} \right.$

Dunkler Hintergrund.

Einfacher schwacher Streifen . . . . . 113 56,5

## Mitteldunkler Hintergrund.

Stellung des Fernrohrs.

$J\delta$ . Schöner grüner Streifen, nach dem Vio-  
letten hin durch eine schwarze Linie be-  
gränzt. Mitte . . . . .  $113^{\circ} 48',5$

Gränzen eines Doppelstreifens . . . . .  $\left. \begin{array}{l} 113^{\circ} 42 \\ 113^{\circ} 36,5 \end{array} \right\}$

$J\varepsilon$ . Schöner einfacher Streifen. Mitte . . .  $113^{\circ} 27$

## Schwarzer Hintergrund.

Zwei schwächere einfache Streifen.

Wasserstoffstreifen  $H\beta$  von gleicher Lichtstärke  $112^{\circ} 43$

Ein schwächerer einfacher Streifen.

$J\zeta$ . Einfacher schön blauer Streifen . . .  $112^{\circ} 8,5$

$J\eta$ . Ein etwas weniger heller . . . . .  $112^{\circ} 2$

Zwei schwächere blaue Streifen

Ein dritter gleicher, der sich an den folgenden  
anlegt.

$J\vartheta$ . Einfacher schön violetter Streifen . . .  $111^{\circ} 21,5$

Wasserstoffstreifen  $H\gamma$  . . . . .  $110^{\circ} 55$

$J\iota$ . Einfacher violetter Streifen . . . . .  $110^{\circ} 22,5$

Der Hintergrund zwischen  $H\beta$  und  $J\iota$  ist farbig.

Die drei Wasserstoffstreifen treten verhältnißmäfsig zu-  
rück; wir haben ihre Lage blofs bestimmt, um eine Controle  
über die übrigen Messungen zu haben. Die stärkern der  
dem Iod angehörigen Streifen haben wir durch  $\alpha$  (Gruppe  
von vier einfachen rothen Streifen)  $\beta$ ,  $\gamma$  (Gruppe von  
zwei grünlich gelben Doppelstreifen)  $\delta$ ,  $\varepsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ ,  $\vartheta$  und  $\iota$   
bezeichnet. Von diesen Streifen sind  $J\delta$  und  $J\varepsilon$  die hell-  
sten, dann folgen an Helligkeit der Orangestreifen  $J\beta$  und  
der blaue Streifen  $J\zeta$ , dann die vier rothen Streifen  $J\alpha$   
und der violette Streifen  $J\vartheta$ .

Für die hauptsächlichsten Streifen ergiebt sich

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
$J\beta$	$57^{\circ} 51',5$	1,7142	594,7
$J\delta$	58 50	1,7229	533,7
$J\varepsilon$	59 11,5	1,7261	515,7
$J\zeta$	60 30	1,7376	466,1
$J\eta$	60 36,5	1,7385	462,9
$J\vartheta$	61 17	1,7443	444,6
$J\iota$	62 16	1,7527	421,5

## Phosphor. Chlorphosphor.

216. Eine Geißler'sche Röhre mit Aluminium-Elektroden, welche möglichst evacuirt wurde, nachdem vorher zur völligen Austreibung der Luft durch dieselbe während längerer Zeit Dampf von Chlorphosphor gestrichen war, gab beim Hindurchgehen der Entladung des Ruhmkorff'schen Apparates, ausser den früher bestimmten Chlorstreifen, drei stärkere fremde Streifen, die wir durch  $P\alpha$ ,  $P\beta$  und  $P\gamma$  bezeichnen wollen. Die Beobachtung ergab nämlich:

### Stellung d. Fernrohrs.

$P\alpha$ , rother einfacher Streifen . . . . .  $115^{\circ} 25,5$

Abwechselnd schwach rothe und schwarze Streifen.

**Pβ, schöner einfacher Orangestreifen, auf beiden Seiten schwarz eingefasst . . . . .**

Gränzen eines dreifachen Streifens . . . .	{	114	2,5
		113	53,5

**Mitte Cl $\beta$**  . . . . . **113 34,5**

Gränzen von $\text{Cly}$ . . . . .	{ 112 37,5
	{ 112 28,5

<i>P</i> γ, schön violetter Streifen.	Verwachsene	{ 111 57
Gränzen . . . . .		{ 111 51

Das sichtbare Violett erstreckt sich mit schwarzen Streifen bis etwa . . . . . 110 2

Die Streifen zwischen  $P\beta$  und  $P\gamma$  gehören dem Chlor an, sie treten hier schöner auf als in dem Falle der Röhre, an welcher wir das reine Chlorspectrum bestimmt haben. Der dreifache durch schwarze Linien begränzte Streifen besteht aus einem einfachen hellern, an dem auf beiden Seiten zwei schwächere durch schwarze Linien getrennt sind. Diese drei einfache Streifen sind offenbar die drei ersten des vierfachen Streifens  $Cl\alpha$ . Für ihre Mitten geben die vorstehenden Zahlen mit den früheren (S. 529) einen Unterschied von einer Minute. Die Mitte des folgenden Streifens, der durch eine schwarze Einfassung scharf begränzt ist, stimmt genau mit der früher bestimmten Mitte von  $Cl\beta$  überein. Nur bildet hier, in dem hellern Spectrum, der dreifache

Streifen mit dem einfachen Streifen  $Cl\beta$  und dem dazwischenliegenden Raume ein einziges Streifensystem. Diesen zwischenliegenden Raum theilen drei schwarze Linien, von welchen die mittlere schwächer und schmäler ist, in vier grüne Streifen. Für den blauen Streifen, der durch zwei feine Linien in drei einfache Streifen getheilt wird, ergab sich die erste Gränze genau wie früher, die zweite rückte aber  $1\frac{1}{2}'$  weiter, wonach jeder der einfachen Streifen die normale Breite von  $3'$  erhält und eine theoretische Schwierigkeit beseitigt wird.

Ob die drei fremden Streifen, für welche

	$\varphi$	$\mu$	$\lambda$
$P\alpha$	$57^{\circ} 13'$	1,7084	649,3
$P\beta$	$57 \ 45,5$	1,7133	602,4
$P\gamma$	$60 \ 44,5$	1,7397	459,1,

dem Dampfe des Phosphors oder des Phosphorchlorids angehören, läßt das Vorstehende unentschieden. Jedenfalls wird das Chlorid, theilweise wenigstens, zersetzt und Phosphor wird frei. Ob dieser aber oder theilweise noch unzersetzt Chlorid die fraglichen Streifen giebt, bleibt noch zu entscheiden.

217. Zu diesem Ende wurde ein neuer Versuch gemacht. Eine Röhre, ganz ähnlich der Jodröhre wurde hergestellt, und in dieselbe, statt des Jods, Phosphor in eine Atmosphäre von möglichst verdünntem Wasserstoffgase gebracht. Der Phosphor war durch einen Hahn von dem Haupttheile der Röhre getrennt. Die Röhre zeigte die reinen Wasserstoffstreifen, sonst nichts. Phosphordampf, bei der gewöhnlichen Temperatur, giebt also kein Spectrum. Unter fortwährender Beobachtung des Spectrums wurde, bei geöffnetem Hahne, der Phosphor ganz langsam durch eine Spiritusflamme erwärmt. Während hierbei immer mehr Phosphordampf in den Haupttheil der Röhre eindrang, traten keine neue Streifen auf, das Wasserstoff-Spectrum erblaste allmählich und erlosch zuletzt ganz. Nachdem der Phosphor erkaltet war, stellte sich das ursprüngliche Wasserstoff-Spectrum wieder her, wobei anfänglich der Strom in ein-

zelenen Blitzen durchschlug, bevor er ruhig wie früher hindurchging.

Nach einigen Tagen wurde der Versuch in der Art wiederholt, dafs, bei geschlossenem Hahne, der Phosphor erwärmt wurde, bis er zu schmelzen anfang. Das Spectrum war das reine des Wasserstoffgases. Nachdem der Hahn geöffnet worden war, verschwand es plötzlich, ohne dafs vorher andere Streifen auftauchten. Der Phosphordampf widersetzte sich dem Durchgehen des Stromes. Das Wasserstoff-Spectrum konnte, nach Erkaltung des Phosphors nicht mehr hergestellt werden, selbst nicht unter Anwendung einer gröfseren Anzahl von Grove'schen Elementen. Hierbei traten nur und zwar an beiden Elektroden fast gleiche Lichtbüschel auf und Phosphor wurde zu den umgebenden Glaswandungen übergeführt.

Die Flamme des verbrennenden Phosphors giebt, wie das Sonnenlicht, ein für das Auge continuirliches Spectrum, in welchem helle Linien fehlen.

Wir müssen hiernach einstweilen annehmen, dafs die drei Streifen  $P\alpha$ ,  $P\beta$  und  $P\gamma$  nicht dem reinen Phosphor, sondern einer Verbindung desselben mit Chlor angehören<sup>1)</sup>.

Bonn, den 11. Juni 1859.

- 1) In dem farbenreichen Spectrum des Stickstoffgases finden sich zwar, wenigstens *nahe* an denselben Stellen helle Streifen, aber neben diesen Streifen noch viele andere gleich helle. Wollte man also die Annahme machen, dafs die drei fraglichen Streifen zurückgebliebenen Spuren von Luft angehörten, so könnte man von dem Ausbleiben der übrigen Streifen keine Rechenschaft sich geben. In den häufigen Fällen, wo solche Stickstoffgas-Streifen beobachtet worden sind, ist die Erscheinung überdies eine ganz andere.

**XIII. Auszüge aus dem Tagebuch von Samuel Thomas v. Sömmering; als Beitrag zur Geschichte der Erfindung des galvanischen Telegraphen.**

(Briefliche Mittheilung von dessen Sohne, Hrn. Dr. W. v. Sömmering in Frankfurt a. M., an Hrn. Prof. C. Ritter in Berlin.)

**M**ein Vater beschäftigte sich seit 1801 vielfältig mit der Volta'schen Säule, deren physiologische Wirkung auf die Nerven ihn vorzüglich interessirte und zu vielen Versuchen veranlafste.

In seinem darüber befindlichen Journale finde ich bis zum Jahr 1809 namentlich auch sehr viele und mannichfach abgeänderte Versuche über die Wasserzersetzung und Gasentwicklung durch dieselbe aufgezeichnet. Sie beziehen sich auf die beste Construction der Säule, die Beschaffenheit und Stärke der Spitzen, aus denen die Gase sich entwickeln, deren absolute und relative Menge u. s. w.

Er fand, dafs das Verhältnifs der Gas-Entbindung im Wasserbehälter von der Beschaffenheit der Spitzen mehr als von der Batterie Veränderungen erleide. Bei Goldspitzen verhielt sich das Gas Hydrogen zum Gas Oxygène wie 3 zu 1. Durch diese vielfältigen Versuche kam er auf die Idee die Gasentbindung zum Telegraphiren zu verwenden.

Ins Tagebuch vom 8. Juli 1809 schrieb er. »Nicht ruhen können bis ich den Einfall mit dem »Telegraphen durch Gasentbindung realisirt.« Draht von Silber und Kupfer eingekauft. Versuche mit der Isolirung durch Siegelwachs gelingen, zur Telegraphie bestimmt.« (Siehe Fig. 37, Fig. III).

Den 9. Juli. »Messingdraht mit Siegelwachs lackirt. Gasentbindung in der Entfernung von 38 Fufs. Fünf Drähte zusammengebunden und doch geht das Fluidum in jedem Draht seinen besonderen Weg.«

Den 12. Juli. »Zum Mechanikus Settele wegen Fas-



sung des Telephenglases.“ Nun werden öftere Versuche erwähnt.

*Den 22. Juli.* »Endlich den Telegraphen geendigt.«

*Den 29. Juli.* »Telegraph gelingt.«

*Den 9. August.* »Besuch von Gehlen, dem ich den elektrischen Telegraph zeige, den er sehr gut aufnimmt.«

*Den 11. August.* »Firnifs-Versuche mit *Cautschuk*.«

*Den 19. August.* »Moll kommt und bezeugt Freude am Telegraph und verstand davon, indem er vieles erräth.«

*Den 23. August.* »Mein Einfall mit dem Signal-Apparat gelingt.« Zum Aufsatz über den Telegraphen noch einige Noten hinzugefügt.

*Den 26. August.* »Koeck (der eben aus Moskau ankam) den Telegraphen zeichnen lassen.«

*Montag den 28. August 1809.* »Ich zeige meinen elektrischen Telegraphen in der Sitzung der Akademie vor.« Gegenwärtig waren: Jacobi, Schlichtegroll, Krenner, Pallhausen, Niethammer, Martini, Reichenbach, Neumann, Gehlen, Moll, Ritter, Ellinger, Pezzl, Flurl, Gütke und Imhoff.

(Diese damals vorgelesene Abhandlung: S. Th. v. Soemering über einen elektrischen Telegraphen, mit zwei Tafeln-Abbildungen, ist in den Denkschriften der königl. Akademie der Wissenschaften zu München für die Jahre 1809 und 1810 S. 401 enthalten.)

Im eigentlichen *Journal*, worin er seine physikalischen Versuche und andere Arbeiten genauer aufzeichnete, finde ich unter folgendem Datum diese Figur und Bemerkungen:

*Den 8. Juli 1809.* »Die ersten Versuche gemacht, die Volta'sche Säule zu einem Telegraphen zu verwenden: nämlich durch die Gasentbindung Buchstaben an entfernten Orten zu bezeichnen. Die Batterie hatte 15 Glieder, (Braunthaler Thaler, Filze in Salzwasser genetzt und Zinkplatten.) Die fünf mit Schellack überfirniften Drähte schienen sehr gut zu isoliren, denn wenn man sie auch zusammendrehte, sprach doch jeder Draht, z. B. hier *a* und *b*, genau an. NB. Hier gab *b* mehr Gas als *a*, folglich kann man zwei

Buchstaben zugleich ansprechen lassen, nämlich der mehr Gas entwickelnde Hydrogendraht zeigt den ersten, der Oxygendraht den folgenden Buchstaben an.

*Den 19. Juli 1809.* Der Versuch gelang mit zwei überföniften Messingdrähten von 170 Fufs Länge, die am besten mit Goldspitzen verbunden werden.

*Den 6. August 1809* den völlig fertigen Apparat probirt, der vollkommen meiner Erwartung entspricht. Er geht sehr schnell durch zwei 362 Fufs lange Drähte. Selbst durch 1000 Fufs lange Drähte gelang die Leitung ebenso gut.

*Den 16. Juni 1811* finde ich (W. Sömm.) zum erstenmal Baron Schilling von Cannstadt bei den telegraphischen Versuchen erwähnt. »Baron Schilling schlug nämlich vor, durch zwei getrennte Wassermengen in zwei grossen Kübeln (Fig. 38 und 39, Taf. III) *A* und *B* die elektrische Kette zu schliessen, welcher Versuch vollkommen gelang.«

Also die Leitungsdrähte *C* und *D* so wie *E* und *F* lassen sich getrennt durch Wasser ergänzen. Wird das Wasser von *A* und *B* durch einen Draht verbunden, so hört die Gasentbindung der Spitzen auf.

*Den 7. Juni 1811.* »Machten wir, Baron von Schilling und ich, dem Aldinischen am *Pas de Calais* gleichende Versuche, sowohl quer über einen Canal der Isar, als längs dem Ufer der Isar in Gegenwart von Graf Potocki, G. Metzl, G. von Grappe, L. D. Bader und Geh. Rth. Wiebeking.«

Baron von Schilling nahm später einen nach Sömmering's Anleitung verfertigten Telegraphen mit nach Petersburg, wo er denselben durch Anwendung der Oersted'schen Entdeckung des Elektromagnetismus bekanntlich wesentlich verbessert und vereinfacht herstellte, wie er ihn 1835 in Bonn vorzeigte.

Auch mir hatte mein Vater im November 1811 seinen Telegraphen nebst der Beschreibung nach Genf geschickt, wie Dir wohl noch erinnerlich ist. Wir zeigten ihn unter

Andern Prof. Pictet, De la Rive, Maunoir, Prevost, Tingry, Dr. Odier und Frau von Staël vor. Eine Uebersetzung der Beschreibung mit Zusätzen z. B. über den neueren Wecker und eine Abbildung desselben von mir erschien in der *Bibliothèque Britanique* von 1812. Ja schon im November 1809 hatte er an Baron Larrey, der sich lebhaft dafür interessirte, einen vollständigen Telegraphen mit französischer Beschreibung geschickt um ihn Napoleon vorzuzeigen. Der Kaiser soll, wie ich wiederholt mündlich vom Vater erzählen hörte, an der Ausführung wegen der Schwierigkeit der Legung des Verbindungsseiles gezweifelt und geäußert haben: *c'est une idée germanique.* Larrey nahm dessenungeachtet die Abbildung und Beschreibung in der zweiten Ausgabe seiner *Memoires des Campagnes* auf, wozu ihn Sömmering's geniale Idee, das galvanische Leitungsseil als ein Analogon der Nerven-Verbindung zu betrachten, veranlafte. Mein Vater schrieb schon an H. Davy, er werde es wohl noch erleben, den Telegraphen durch den Canal gelegt zu sehen; nun verbindet er nicht nur England mit Frankreich, Frankreich mit Afrika, sondern Europa mit Amerika!, und wenn er vielleicht einst die Erde umkreist, bringt er die Nachrichten einen Tag früher als sie abgeschickt zurück!

#### XIV. Ueber die Krystallform des Kupferoxydes; von Bergrath Dr. Jenzsch.

Nach einer mir von Hrn. Oberhüttenamts-Assessor Th. Richter gemachten gütigen Mittheilung, \* wurden bei dem vor einiger Zeit stattgefundenem Umbau des Röstofens der Extractionsanstalt an der Muldner Hütte bei Freiberg, in der Nähe des Fuchses auf einigen Stellen der Heerdsohle fest aufsitzend, eine mehrere Linien starke, schwärzliche, kry-

stallinische Masse gefunden, die sich auch zum Theil in die Fugen der Ziegel hineingezogen hatte, und hier und da in kleineren und gröfseren Höhlungen deutlicher ausgebildete Krystalle von schwarzer Farbe und lebhaftem Glanze wahrnehmen liefs. Die Krystalle haben ein spec. Gewicht von 6,451 und ergaben sich bei der Untersuchung als reines Kupferoxyd zu erkennen, welches jedenfalls bei der Zersetzung von Chlorkupfer durch Wasserdämpfe entstanden war. Der erwähnte Ofen dient nämlich zur Röstung von Kupferstein, dessen Entsilberung nach der Augustin'schen Methode mittelst Kochsalz erfolgt; ebenso werden aber auch in demselben die nicht völlig entsilberten, stets salzhaltigen und feuchten Rückstände nochmals geröstet.«

Hr. Oberhüttenamts-Assessor Richter, welcher diese Kupferoxyd-Krystalle zuerst bemerkte und untersuchte, hatte die Güte, mir nebst obiger Notiz mehrere derselben zur krystallographischen Bestimmung zu überlassen.

Diese Kupferoxyd-Krystalle haben eine andere Krystallform als die von Hrn. Becquerel (*Ann. de chim. et de phys. T. 51, p. 102*) durch Zusammenschmelzen von Kupferoxyd mit Kali als reguläre Tetraëder erhaltenen Kupferoxydkrystalle, sind auch nicht hexagonal, wofür man die kleinen dünnen sechsseitigen Täfelchen des Tenorits, des auf Klüften vesuvischer Lava sich vorfindenden natürlichen Kupferoxyduls <sup>1)</sup> zu halten geneigt schien, sondern müssen dem rhombischen Systeme zugerechnet werden.

Das krystallisirte Kupferoxyd besitzt lebhaften Metallglanz, ist von eisenschwarzer Farbe mit gleichfarbigem Striche, hat muscheligen Bruch und eine Härte, welche der des Flussspathes sehr nahe steht; mit gleicher Deutlichkeit, wie es vom Apatit geritzt wird, ritzt es den Kalkspath.

Deutlich ausgebildete, wenngleich häufig etwas verzernte Krystalle sind gewöhnlich sehr klein, bis höchstens  $1\frac{1}{2}$  mm lang. Nur höchst selten möchten die Krystall-Individuen

1) An dem am *Lake superior* in derben Massen vorkommenden Kupferoxyde finden sich zuweilen krystallinische Partien, jedoch ausgebildete Krystalle kenne ich nicht von dieser Localität.

als einfache Krystalle ausgebildet seyn, immer scheinen sie zu Viellingen verwachsen zu seyn.

Die an den Krystallen des Kupferoxydes beobachteten Gestalten sind:

- 1) Das Prisma  $\propto P$ , dessen Flächen zwar lebhaft glänzen, aber oft nicht recht eben sind und daher den Messungen einige Schwierigkeiten entgegenstellen. Während die Flächen des einen prismatischen Flächenpaares  $m$  gewöhnlich besonders groß ausgedehnt erscheinen und so den tafelartigen Habitus der meisten Krystalle bedingen, sind die Flächen des anderen prismatischen Flächenpaares  $m'$  meist ziemlich schmal.
- 2) Das Doma zur Brachydiagonale (Brachydoma)  $P\infty$  hat die nächst grösst ausgebildeten Flächen  $o$ , welche auch, wie alle übrigen Endflächen eben sind.
- 3) Das Doma zur Makrodiagonale (Makrodoma)  $P\infty, (u)$  findet sich zwar an vielen, ist jedoch nicht an allen Kupferoxyd-Krystallen zu beobachten.
- 4) Das Pyramidoëder  $\frac{1}{2}P, (z)$  bildet parallele Combinationskantep mit den Flächen von  $P\infty$  und  $P\infty$  ( $o$  und  $u$ ).

Von dem Pyramidoëder  $\frac{1}{2}P$  scheinen jedoch nur zwei gegenüberliegende Flächenpaare, und zwar in der Art, wie es nebenstehende Fig. I zeigt, aufzutreten.



Wenn, wie in Fig. II, die Flächen von  $P\infty (u)$  verschwinden, so erscheinen die Flächen  $z$  besonders groß ausgedehnt.

Das wohl an allen Kupferoxyd-Krystallen zu beobachtende Gesetz regelmässiger Verwachsung ist:

*Drehungsaxe normal auf der Zwillingsene  $m$ ,  
Drehungswinkel  $180^\circ$ .*

Die meist ziemlich schmalen  $m'$  Flächen bilden bei den Zwillingen und Viellingen ein- und ausspringende Winkel; daher auch die an den Kupferoxyd-Krystallen häufig zu beobachtenden Streifungen.

Die mittelst des gewöhnlichen Wollaston'schen Goniometers ausgeführten Messungen gaben im Mittel folgende Werthe für

$$m : m' = 99^{\circ} 38\frac{3}{4}' \text{ und } 80^{\circ} 21\frac{1}{4}'$$

$$m' : z = 126^{\circ} 28\frac{2}{3}'$$

$$z : z = 107^{\circ} 2\frac{1}{3}'$$

$$z : m = 95^{\circ} 39' \text{ und } 84^{\circ} 21'$$

$$u : m = 122^{\circ} 58'$$

$$o : m = 113^{\circ} 57\frac{3}{4}'$$

Bei den Zwillingen betragen die ein- und ausspringenden Winkel

$$m' : m' = 160^{\circ} 42\frac{1}{7}'$$

Während bei den Krystallen, an welchen  $m m' o z u$  auftreten, und an denen die Flächen  $m o z u$ ,  $m' u o$ ,  $m' z z$  und  $m m'$  Zonen bilden, die Flächen  $o$  als Rhomben erscheinen, so werden diese  $o$  Flächen zu Paralleltrapezen, wenn, wie es in dem Grundrisse Fig. II geschehen ist, die Flächen des Doma zur Makrodiagonale (Makrodoma)  $u$  verschwinden. Die abgebildeten Zwillinge-Krystalle Fig. III und Fig. IV veranschaulichen das Gesagte.

Fig. III



Fig. IV



Verschwinden die Flächen von  $\frac{1}{2}P(z)$  und verkürzen sich die prismatischen Flächen  $m$  und  $m'$ , so erhält man einen

Fig. V

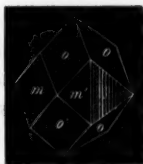
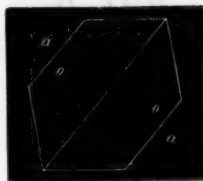


Fig. VI



Fig. VII



Zwilling wie Fig. V, welcher eine entfernte Aehnlichkeit mit den Octaëder-Zwillingen hat, wie man solche so häufig am Spinell beobachtet. Während der einspringende Winkel der Octaëder-Zwillinge bekanntlich  $141^{\circ} 3' 28''$  beträgt, ist jedoch der von den  $m'$  Flächen der Kupferoxyd-Krystalle eingeschlossene einspringende Winkel  $160^{\circ} 42\frac{1}{2}'$ .

Sind die Flächen  $m$  verhältnißmäßig sehr groß, die  $m'$  aber sehr klein, so entstehen Papier-dicke sechsseitige Täfelchen, welche ich bis  $5^{\text{mm}}$  lang beobachtete, und von denen immer zwei oder mehrere nach dem oben erwähnten Gesetze regelmäßiger Verwachsung verbunden sind, zuweilen noch einen unvollständig ausgefüllten Raum zwischen sich lassend, wie es in Fig. VI abgebildet ist.

Außer nach der in Fig. VII gezeichneten Ebene zur Brachydiagonale  $a$ , (das brachydiagonale Flächenpaar habe ich als äußere Krystallgestalt nicht beobachtet) ist das krystallisirte Kupferoxyd besonders deutlich *spaltbar* nach  $o$ , dem Doma zur Brachydiagonale  $P \propto$ .

XV. *Neugebildete Sanidin (glasige Feldspath)-Krystalle; von Bergrath Dr. Jenzsch.*

**B**and CV, Seite 618 ff. dieser Annalen berichtete ich über die in Folge von Gesteinsverwitterung gebildeten Sanidin-Krystalle von *Tanhof* und vom *Raschberge* (nicht *Buschberge*) bei *Zwickau*. An beiden Localitäten sieht man neben dem durch fortgeschrittene Verwitterung des Melaphyrs entstandenen fetten Thone Melaphyr noch ringsum *anstehen* (nicht *umstehen*).

Die Flächen der in diesem Thone neugebildeten völlig *frischen* Sanidin (glasige Feldspath)-Krystalle sind gewöhnlich etwas *rauh* und mit einem *zarten* (keineswegs aber, wie verdruckt worden ist, mit einem zweiten) Ueberzuge des sie umgebenden Thones bedeckt.

Dieses zum Verständniß von Seite 619 des erwähnten Bandes.

XVI. *Beweis, dafs die Tartinischen Töne nicht subjectiv, sondern objectiv sind; von H. W. Dove.*

(Aus d. Monatsberichten d. Akad. 1859 Mai.)

**I**m Berichte der Akademie von 1857 S. 291 <sup>1)</sup> habe ich Versuche beschrieben, aus welchen entschieden hervorgeht, dafs wenn ein Ohr längere Zeit einen Ton von bestimmter Höhe gehört hat, es für das Vernehmen desselben unempfindlicher geworden ist als das andere, welches diesen Ton nicht gehört hat, so dafs, wenn dann vor beiden Ohren derselbe Ton gleichzeitig erregt wird, nur der gehört wird, welcher vor dem Ohre erregt wird, welches ihm vorher

1) Diese Annal. Bd. 101, S. 492.



nicht gehört hatte. In dieser Beziehung schließt sich also das Verhalten des Ohrs ganz an das des Auges an, dessen Unempfindlichwerden für einen lange gebotenen Farbeindruck eben die subjective complementäre Färbung einer nachher betrachteten weißen Fläche veranlaßt. Ebenso wenig wie aber diese Abstumpfung für einen bestimmten Farbeindruck sich auf die Wahrnehmbarkeit einer anderen Farbe erstreckt, so ist dieses auch bei dem Ohr der Fall. Modificirt man nämlich den mit zwei unisono tönenden Stimmgabeln angestellten Versuch in der Weise, daß die vor das rechte und linke Ohr gehaltenen Stimmgabeln verschiedene Töne geben, so hört man, wenn man die eine so um ihre Axe dreht, daß sie durch die vier Interferenzstellen hindurchgeht, nicht wie bei unisono tönenden Gabeln abwechselnd die eine und die andere, sondern die eine und dann beide.

Die stereoskopischen Erscheinungen zeigen, daß Lichtindrücke, welche auf den Netzhäuten beider Augen verschiedene Bilder hervorrufen, sich combiniren, und durch die von mir im Bericht von 1841, S. 251 beschriebenen Versuche ist dieß auch definitiv für die Combination verschiedener Farbeindrücke entschieden worden. Es schien mir nun interessant die Frage zu beantworten, ob auch für das Ohr dieß gültig sey, d. h. ob verschiedene Erregungszustände beider Ohren, einzeln dem Gehirne zugeführt, sich in demselben zu einer Resultante verbinden lassen. Der angestellte Versuch entschied dagegen. Von zwei eine reine Quinte gebenden Stimmgabeln wurde die eine vor das rechte Ohr gehalten, die andere vor das linke. Der als tiefere Octave aus der Combination beider Schwingungssysteme entstehende Tartinische Ton wurde nicht gehört, aber sehr deutlich, wenn beide Stimmgabeln vor demselben Ohr standen. Obgleich also die gleichen oder nahe gleichen Eindrücke sich combiniren, wie daraus hervorgeht, daß man die Schwebungen Stöße gebender Stimmgabeln hört, wenn die eine vor dem einen, und die andere vor dem anderen

Ohre steht, so findet dies doch nicht statt, wenn die größere Anzahl derselben sich zu einem neuen Ton combiniren soll. Der Tartinische Ton ist daher objectiv, nicht subjectiv.

---

**XVII. Ueber den Einschluss von Feldspath in Quarzkrystallen; von E. Söchting in Berlin.**

---

So weit, als ich habe nachkommen können, ist es zuerst Galois, welcher (*Catal. de sa coll.*) desselben gedenkt. Er beschreibt ein Bruchstück eines braunen Quarzkrystalls von Madagascar, erfüllt mit Schörlnadeln und zugleich mit rhomboïdalen Hohlräumen, welche von Feldspathkrystallen hinterlassen seyen. Auch bemerke man darin Glimmerkrystalle, Segmente sechsseitiger Prismen.

Auch Romé de l'Isle beschreibt (*Krystallogr. Bd. II, S. 107*) aus seiner Sammlung einen ganz wasserhellen Bergkrystall von Madagascar, welcher aufser Schörl- und Glimmerkrystallen rhomboïdische Feldspathprismen enthält, die an den Enden des Stückes frei hervorragen. Man sehe außerdem noch eine rhomboïdale, von einem solchen Feldspathkrystalle hinterlassene Höhlung.

Gerhard schreibt (*Abhandl. der mathem. phys. Kl. d. k. preuss. Akad. d. Wiss. a. d. Jahre 1814, S. 2*): er besitze ein wasserklares Stück Bergkrystall von Allemont, in welchen ein höchst regulärer Krystall von Feldspath eingeschlossen wäre.

Shepard berichtet (*Sillim. Amer. Journ. Bd. XVIII, S. 298*), daß sich nahe bei Paris, in New-England, Granitdrusen mit Krystallen von gemeinem und Rauchquarz fänden, wo beide eine verschiedene Bildungszeit erkennen ließen. Letzterer sey klarer und vollkommener und zeige ein wiederholtes Auftreten der Prismenflächen, nachdem schon die

Endflächen sich zu bilden begonnen, so daß zahlreiche Absätze erscheinen, Stufen von oft  $\frac{1}{8}$  Zoll darstellend. Uebrigens seyen diese Krystalle frei von Einschlüssen, während der nur in gewöhnlicher Weise krystallisirte gemeine Quarz oft überall von Turmalinkrystallen, oft auch von Feldspath und Talk durchsetzt werde. Ein Krystall des Rauchquarzes führe einen solchen des gemeinen mit zusammenfallenden Prismenaxen beider am Ende aufgewachsen. Zwischen beiden mache sich eine deutliche Gränzlinie bemerklich. Shepard schließt daraus, daß zuerst die Rauchquarkrystalle sich aus einer Lösung an den Wänden der Granitdruse absetzten, hierauf die Turmaline gefolgt von Feldspath und Talk, und daß zuletzt weißer Quarz die übrigen Körper überkleidete.

G. Leonhard bemerkt (*Naturkund. Verhandl. van de Holland. Maatsch. der Wetensch. te Harlem* [2] IX, 91) zu den Angaben von Romé de l'Isle und Shepard, daß dieselben sich mehr auf ein Eingewachsenseyn, als auf wirklichen Einschluss beziehen dürften, indem man bekanntlich bisweilen schöne und große Orthoklaskrystalle zur Hälfte und darüber in Quarzkrystallen eingewachsen treffe: so bei Baveno.

Dagegen heißt es bei Blum (ebend. 23): »In Bergkrystall Adular in kleinen Krystallen der Form  $\infty P.OP.P\infty$ , meistens undeutlich ausgebildet, oder in kleinen Körnchen und körnigen Aggregaten von graulich-weißser Farbe; vom St. Gotthard.«

Nach Kolenati (v. Zepharovich, *Mineralog. Lex. der Oesterreich. Monarchie*, S. 361) zeigen auf den buchluver Hügeln bei Ilabings in Mähren Rauchtropaskrystalle zuweilen, wenn freilich nicht häufig, Durchwachsung von Feldspath.

Ich selbst habe diesen Einschluss in Krystallen aus dem Granite von Jerischau in Schlesien beobachtet. Krystalle gemeinen, trüben Quarzes waren auf den Endflächen z. Th. mit ganz kleinen Feldspathkrystallen bedeckt. Als später neue Kiesellösung zugeführt wurde, schoß klarer, wenn

auch rauchgrauer Quarz über die vorhandenen beiden Bildungen an, jedoch nicht ringsum und symmetrisch, sondern so, daß ein Theil der Endflächen der früheren Quarze und der ihnen aufgelagerten Feldspathe frei blieb. Letztere haben durch Verwitterung stark gelitten. Durch die klare Quarzmasse aber sieht man dieselben da, wo sie ganz von ihr bedeckt sind, wohl erhalten. Sie zeigen eine etwas röthliche Färbung und von Flächen deutlich  $\infty P$  und  $P\infty$ . Andere, ganz wasserhelle Krystalle desselben Fundorts umschließen jeder völlig einen ganz kleinen, gelblichweißen Adularkrystall, an dem man aber ebenfalls nur die genannten Flächen sicher unterscheiden kann.

Wie ich mich an anderen Orten für eine nur wässerige Entstehungsart, zumal der in Quarz auftretenden Einschlüsse ausgesprochen habe, wie dieß auch vielfach von Andern, so auch von Blum und G. Leonhard <sup>1)</sup>, geschehen, kann ich auch hier nur Beispiele desselben Vorgangs sehen.

- 1) In dem Werke: »Hüttenerzeugnisse und andere auf künstlichem Wege gebildete Mineralien als Stützpunkte geologischer Hypothesen von K. C. Leonhard« findet sich, S. 210, folgende Anmerkung: »Meines Sohnes, durch die Haarlemer Wissenschafts-Akademie gekrönte Preisschrift: »Die Einschlüsse von Mineralien in krystallisirten Mineralien, deren chemische Zusammensetzung durch die Art ihrer Entstehung«, von Gustav Leonhard (Haarlem 1854) liefert S. 71 ff., was Bergkrystall, Amethyst und Quarz betrifft, eine umfassende Uebersicht der interessantesten Thatsachen. Ich kann nicht umhin, meine Verwunderung über diese Darstellungsweise auszudrücken, da ja die Hollandsche Maatschappy der Wetenschappen te Harlem der Arbeit des Hrn. G. Leonhard nicht allein nur den Preis für die Beantwortung der gestellten Frage zuerkannt und sie in ihre Natuorkundigen Verhandelingen [2] IX aufgenommen, sondern die beiden andern gleichzeitig eingegangenen Arbeiten, die eine von Blum, die andere von Seyfert und *mir* selbst, derselben Auszeichnung gewürdigt hat. Vollte Hr. Leonhard überhaupt der Arbeiten über die Einschlüsse des Quarzes gedenken, so hätte ohne Zweifel der Blum's vor allen übrigen der Vorrang gebührt, da sie nicht nur durch die reichste Zahl derselben (fünfzig und einige, während H. Leonhard nur vierzig und einige aufführt), sondern mehr noch durch die eigene Beobachtung und sorgfältige Beschreibung die ausgezeichnetste ist.

### XVIII. *Nachträgliches über die seitliche Verschiebung bei schiefer Beleuchtung.*

Im Anfange dieses Jahres <sup>1)</sup> hatte ich eine Ansicht ausgesprochen, laut welcher die von Zeis beobachtete und von Heschl besprochene seitliche Verschiebung im Mikroskope einer sphärischen Aberration des Objectivs zuzuschreiben sey.

Das Eintreten der mehrfach beschriebenen Verschiebung in dem Falle, daß der Tubus in vollkommen scharfer Einstellung steht und stehen bleibt, und nur der Spiegel verstellt wird, läßt auch wirklich keine andere Erklärung zu; und die sehr beträchtliche sphärische Aberration der beiden mir damals zu Gebote stehenden Objective führte mich gerade in diesem Falle sofort zu der erwähnten Ansicht.

Nun sind wir aber bekanntlich in Stande, durch die Zusammensetzung aus Crown- und Flintglas aufser der chromatischen auch noch einen guten Theil der sphärischen Aberration zu beseitigen, und können es durch passende Combination solcher Linsen zu Doublets und Triplets dahin bringen, diese Aberration völlig zu entfernen, mithin das Objectiv aplanatisch zu machen. Ja man pflegt sogar die Objective zu »überverbessern«, daß alsdann ihre Aberration nach der entgegengesetzten Seite liegt, und durch die Aberration des Oculars völlig annullirt wird.

Man übersieht sogleich, daß ein aplanatisches Objectiv von allen besprochenen Verschiebungen nicht eine Spur zeigen darf, wenn meine Ansicht richtig war, und deshalb war es mir erwünscht, mit einem aplanatischen Objective jene Versuche zu wiederholen.

Mit einem großen Oberhäuser'schen, einem großen Schieck'schen und meinem eigenen Mikroskope, welches letztere ich mit einem aplanatischen Triplet von Nacet

1) Diese Ann. Bd. 106, S. 641.

versehen habe, habe ich seitdem jene Beobachtungen vielfach wiederholt, so daß ein Zweifel über den wahren Vorgang für mich nicht mehr stattfinden kann. Da weder das (nach altem Modell gearbeitete) Oberhäuser'sche, noch das Schieck'sche Mikroskop mit der Einrichtung für schiefe Beleuchtung versehen war, und da wahrscheinlich viele Beobachter in demselben Falle sind, so will ich erwähnen, daß man sich mit einem kleinen, seitwärts unter dem Objecttische angebrachten Spiegel helfen kann, daß dies aber nicht einmal nöthig ist, da man mit der bloßen Axendrehung des neutral angebrachten Spiegels vollständig hinreichend schiefes Licht geben kann.

Hat man sich durch Rechnung oder Construction ganz genaue Kenntniss von der Natur der Beleuchtung verschafft, so kann man den Concavspiegel immerhin zur Beobachtung der Verschiebung benutzen; der ungleich leichteren Uebersicht wegen ist aber für diesen Zweck der Planspiegel bei weitem vorzuziehen.

Bei Anwendung der aplanatischen Objective erfolgten nun die Verschiebungen beim Verstellen des Spiegels oder des Tubus genau auf die mehrfach beschriebene Weise, woraus ohne Weiteres folgt, daß die sphärische Aberration dabei nicht wesentlich wirkt; nur in dem Einen, oben erwähnten, Falle bleibt die Verschiebung aus. In der That, stellt man einen kleinen Gegenstand, *der keine angebbare Dicke besitzt*, der also seiner ganzen Ausdehnung nach denselben Abstand vom Objective hat <sup>1)</sup> ganz scharf ein, so wird keine Spiegelverstellung den allergeringsten Einfluß auf die Lage des Bildes üben, ja wir haben in dieser vollkommenen Ruhe des Bildes gerade eine sehr empfindliche Probe für einen hohen Grad des Aplanatismus.

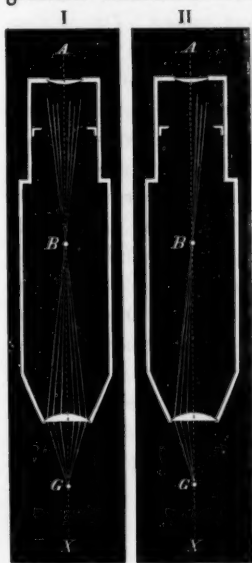
Die bei aplanatischen Objectiven beobachteten Verschie-

- 1) Kein Mikrometerstrich ist hierzu fein genug, kein Blutkörperchen flach genug, wenn die Vergrößerung 400 bis 600fach ist. Unübertrefflich waren in diesem Falle die Buchstaben einer von Dancer photographirten Schrift. Diese Buchstaben hatten noch nicht  $\frac{1}{18}$  Millimeter Länge und durchaus keine angebbare Dicke.

bungen, bei denen von sphärischer Aberration keine Rede seyn kann, die aber eine unscharfe Einstellung erfordern, beruhen nun lediglich auf einer *excentrischen Lage des im Mikroskoprohre wirklich zu Stande kommenden Theiles des betreffenden Zerstreungskreises*.

Von einem in der Mikroskopaxe liegenden Punkte wird nämlich das Objectiv bei unscharfer Einstellung in der vom Ocular bedingten Höhe (da, wo man ein Ocularmikrometer hinlegen würde) einen Zerstreungskreis hervorbringen, dessen Mitte wiederum in der Axe liegt (wäre die Oeffnung der Objectiv-Linse quadratisch, so würde ein Zerstreungsquadrat entstehen); wird also — durch die schiefe Spiegelstellung — das zur Bilderzeugung dienende Licht nur auf einen kleinen Abschnitt der Oeffnung des Objectives geleitet, so wird auch nur — so zu sagen — ein kleiner Zerstreungsabschnitt entstehen, der sehr beträchtlich *excentrisch* liegt.

Obwohl hiermit Alles gesagt ist, glaube ich doch, der größern Anschaulichkeit wegen, noch den Vorgang für gerades (I) und schiefes (II) Licht darstellen zu dürfen. *AX* ist die Mikroskopaxe, *G* der Gegenstand, *B* sein Bild. Der Tubus ist in hoher Einstellung, das Bild liegt also viel zu tief, als dafs man es deutlich begränzt sehen könnte. Bei I wird das ganze Objectiv, oder wenigstens ein centraler Theil desselben, vom vertical emporgerichteten Lichte durchlaufen; es entsteht ein vollständiger — also *centrisch* liegender — Zerstreungskreis. Bei II wird nur noch ein Theil des Objectives von dem schräg aufwärts gerichteten Lichte getroffen, es entsteht nur ein Zerstreungsabschnitt, der *excentrisch* liegt.



Auf ähnlichem Wege giebt man sich leicht Rechenschaft über die Ursache aller derartigen Verschiebungen.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass meine Befürchtung: diese Verschiebung möchte eine Fehlerquelle bei Messungen mit dem Ocular-Mikrometer bilden, für aplanastische Objective ungegründet war, da man bei scharfen Messungen natürlich auch scharf einstellt, und da in diesem Falle — wie gesagt — die Verschiebung ausbleibt.

F. Place.

---

### XIX. *Stereoskopische Mondphotographie;* *von J. Müller in Freiburg.*

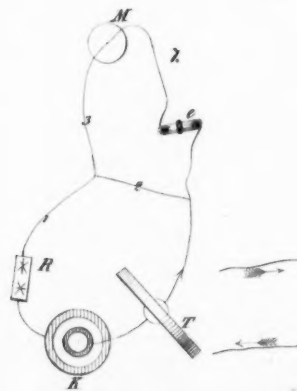
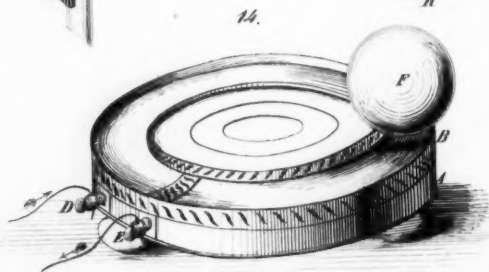
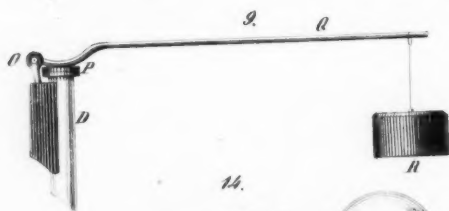
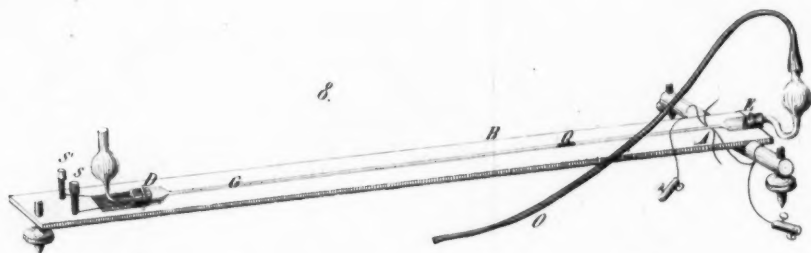
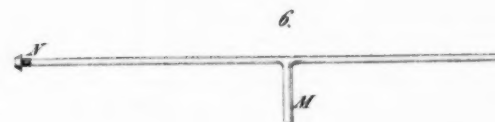
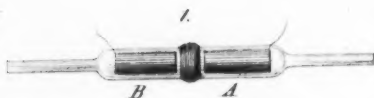
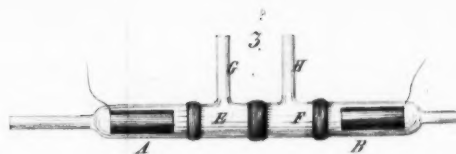
---

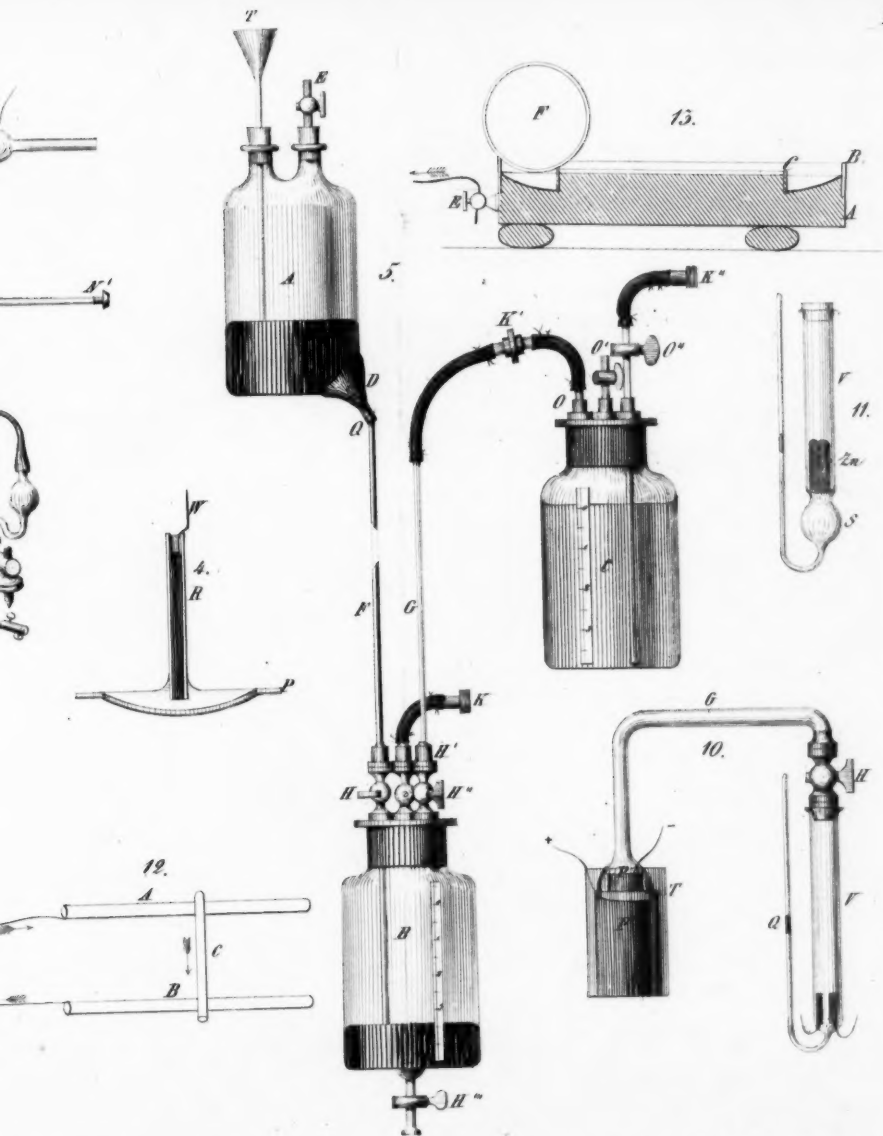
Dieser Tage kamen mir für das Stereoskop bestimmte Ansichten des Vollmondes zu Gesicht, welche bei etwas starken Contrasten zwischen Hell und Dunkel im Stereoskop einen ausgezeichnet plastischen Effect gaben. Dieser Umstand aber erregte mir Zweifel, ob diese, aus Paris stammenden, Bilder wirklich Photographien des Mondes seyen? Um darüber zur Gewissheit zu gelangen, verglich ich die beiden Bilder und fand sogleich die auffallendsten Verschiedenheiten, welche eben den stereoskopischen Effect bedingen. Ein Gebirgsring z. B., von welchem strahlenförmig weisse Streifen ausgehen, war in dem einen Bilde ungefähr um 1 Centimeter weiter vom Mondrande entfernt als im andern. Da uns nun aber der Mond stets dieselbe Seite zukehrt, so können zwei wirkliche Mondphotographien nie eine so bedeutende Differenz zeigen; die beiden fraglichen Photographien *sind also gar keine Mondphotographien*, was auch die Untersuchung mit der Lupe aufs unzweifelhafteste bestätigt. Wahrscheinlich sind diese Photographien nach einer Kugel gemacht, welche dem Vollmond ähnlich angemalt war.

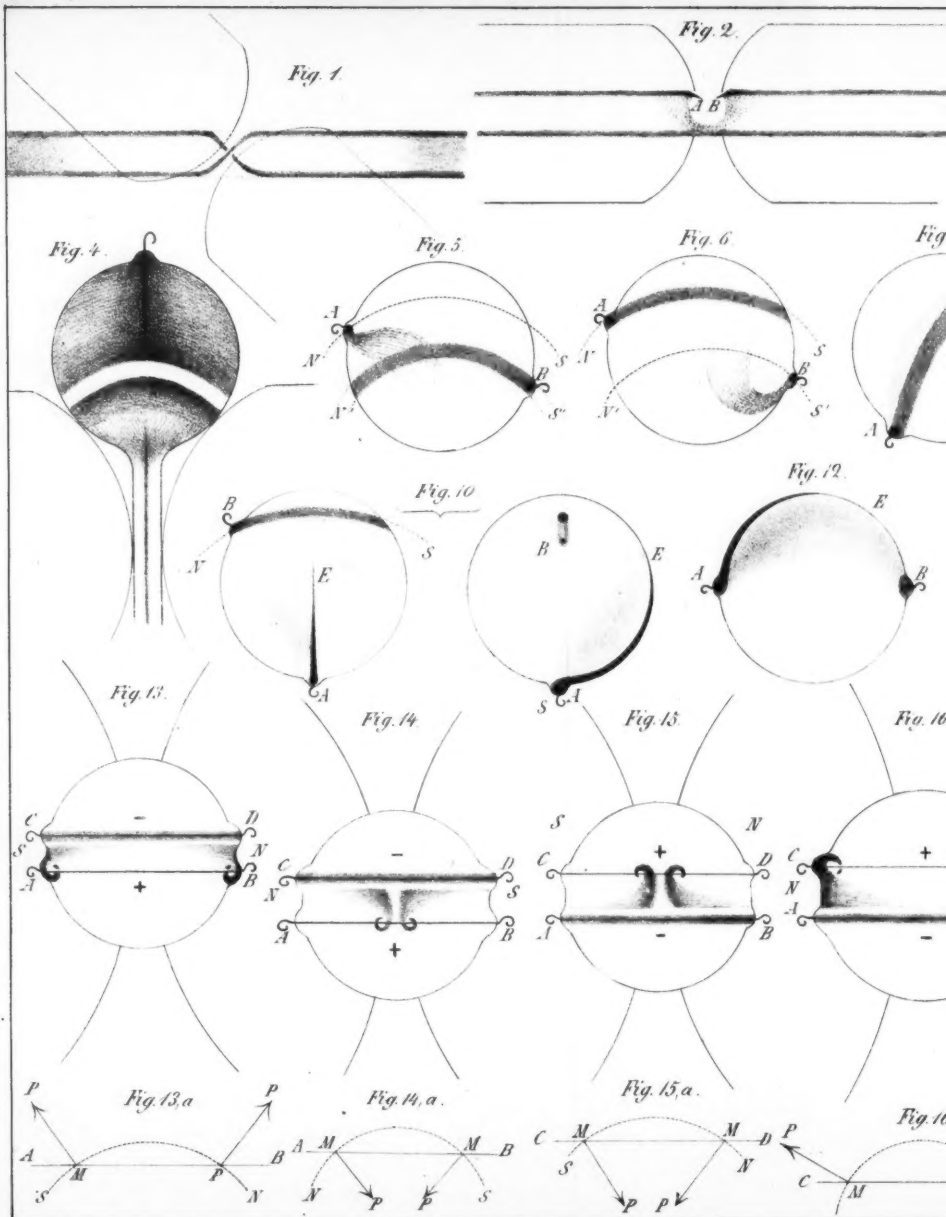


ft  
e-  
le  
tir  
r-  
in

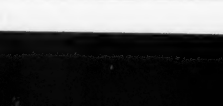
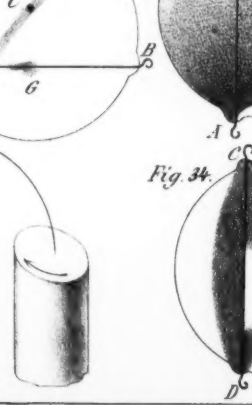
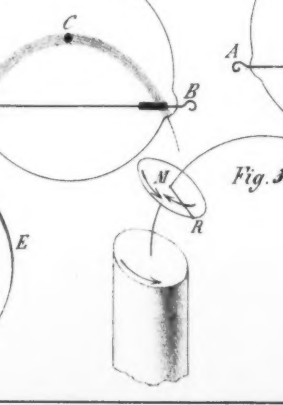
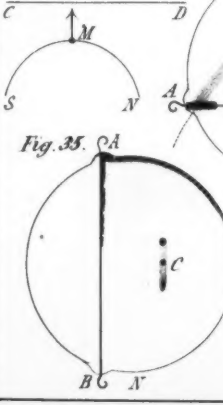
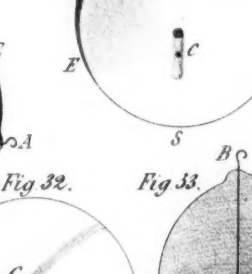
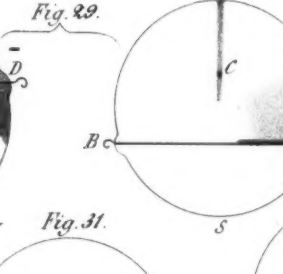
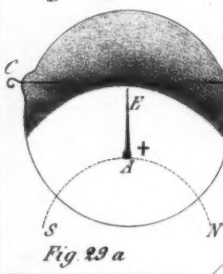
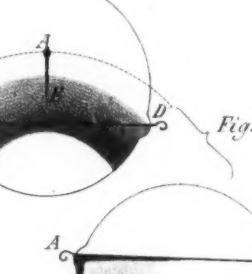
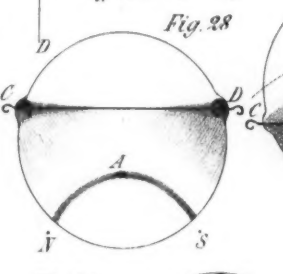
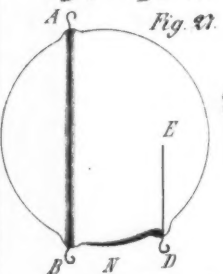
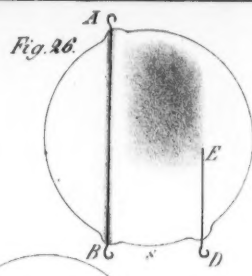
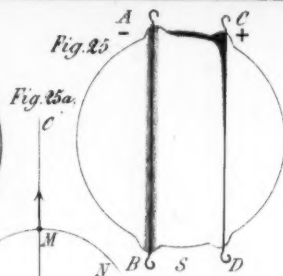
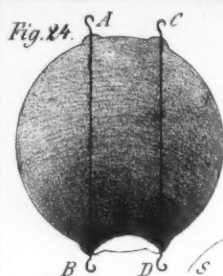
te  
as  
pp  
un-  
m-  
n?  
lie  
er-  
ect  
en-  
de  
nt  
be  
ra-  
len  
to-  
ufs  
no-  
oll-











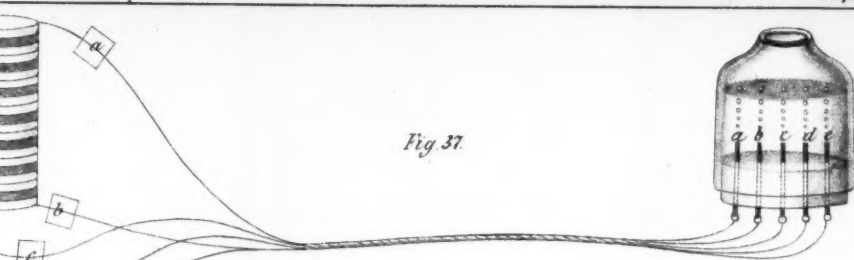


Fig. 37.

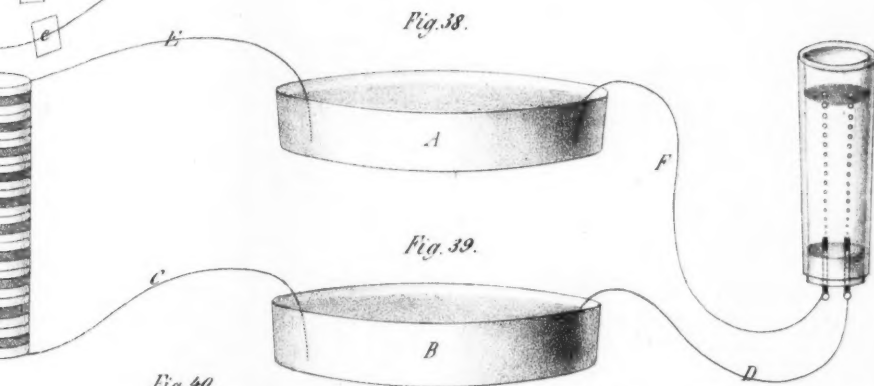


Fig. 38.

Fig. 39.

Fig. 40.

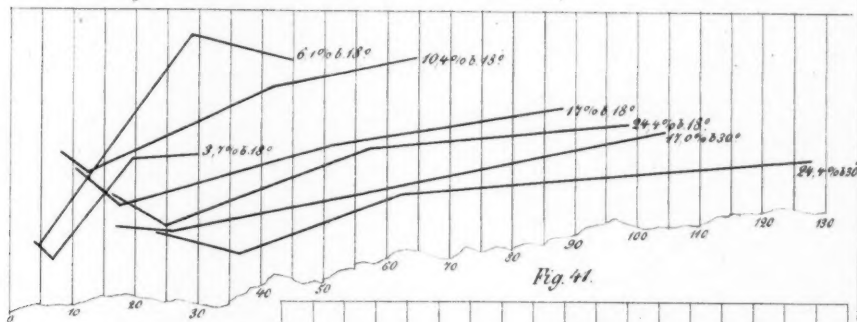


Fig. 41.

Fig. 41a

